FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE
CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

145. BAND
VIERTES HEFT
MIT 13 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1955

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.

Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Band 145 — **Inhaltsverzeichnis.** — Heft 4

Originalabhandlungen. — Seite

Portheine, F., und **H. Zimmermann,** Fehlermöglichkeiten der volumetrischen Abmessung bei der Blutalkohol-Bestimmung 241

Purushottam, A., Colorimetric Estimation of Thorium with Quinalizarin. With 3 Figures 245

Deshmukh, G. S., Alkaline Iodine as an Oxidant for Thallium(I) 249

Deshmukh, G. S., Diphenylcarbazone as an Internal Indicator in Mercurimetric Analysis: The Determination of Cerium by Potassium Thiocyanate . . 251

Deshmukh, G. S., und **M. G. Bapat,** Determination of Ascorbic Acid by Potassium Iodate 254

Sant, B. R., Determination of Hydroxylamine. A Ferricyanide-Ceriometric Method 257

Specker, H., und **H. Hartkamp,** Photometrische Bestimmung von Nickel, Aluminium und Mangan in Rohstählen 260

Reiss, R., Über ein neues colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin nebeneinander 265

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Hygiene-Institut des Ruhrgebiets in Gelsenkirchen
(Direktor: Prof. Dr. med. J. WÜSTENBERG).

Fehlermöglichkeiten der volumetrischen Abmessung bei der Blutalkohol-Bestimmung.

Von
F. PORTHEINE und H. ZIMMERMANN.

(Eingegangen am 13. November 1954.)

Die bekannten Capillarpipetten der klinischen Chemie zur Abmessung von *Serum*, *Vollblut* und *Testalkohol* werden wegen ihrer bequemen Handhabung gern benutzt. Im folgenden soll auf die Fehler hingewiesen werden, die bei dieser Benutzung entstehen können. Obwohl es sich zum Teil um bekannte Tatsachen handelt, sind vielleicht die bei zahlreichen Überprüfungen erhaltenen Zahlenangaben von Interesse. Im Anschluß an die Versuche bringen wir Vorschläge zur Vereinheitlichung der Pipetten.

Die unterschiedliche Entleerungsweise der Pipetten kann, wie bekannt, große Meßfehler verursachen.

Bei der Abmessung von Vollblut mit einer langen Capillarpipette (nahezu 20 cm Meßstrecke = Entfernung von der Spitze bis zur Eichmarke) erhielten wir folgende Werte:

1. Ausblasen der Pipette von Anfang an ergab 105,2, 103,6, 105,0, 103,4, 104,8, 105,7 mg Vollblut. *Mittelwert: 104,6 mg, Streuung* $\pm$ *1,2 mg.*

2. Freier Auslauf bei senkrecht gehaltener Pipette, angelegter Spitze und restlichem Ausblasen der Spitze ergab 106,5, 106,0, 106,3, 106,4, 106,2, 106,3 mg Vollblut. *Mittelwert: 106,3, Streuung* $\pm$ *0,3 mg.*

Die letzte Entleerungsweise mit ihren auf mindestens $\pm$ 0,3% reproduzierbaren Werten ist also gegenüber der ersten Methode entschieden vorzuziehen. Alle folgenden Angaben beziehen sich auf die 2. Entleerungsweise.

Die Dichten von Serum und Vollblut sind merklich verschieden, daher sind die mit den Pipetten übertragenen Gewichtsmengen nicht gleich groß.

Normalseren schwanken in ihrer Dichte zwischen 1,029 und 1,032. Pathologische Seren weisen eine größere Schwankungsbreite auf. Das *normale Vollblut* hat bei Frauen die Dichten 1,050—1,055, bei Männern 1,055—1,060. Blutige Seren haben merklich höhere Dichte, andererseits geringeren Alkoholgehalt. Es resultieren insgesamt gegenüber unblutigen Seren Minderwerte.

Eine „Spezial-Handelspipette" ließ abmessen 98,0 mg Wasser (Testalkohol), 100,0 mg Serum bzw. 104,4 mg Vollblut. Die Zahlen liegen nicht genau im Verhältnis der Dichten, was mit den unterschiedlichen Wandablaufverhältnissen infolge verschiedener Konsistenz bzw. Viscosität zusammenhängt.

Wahllos herausgegriffene alkoholhaltige Seren von Verkehrsteilnehmern wurden mit zwei nahezu gleichen Pipetten abgemessen:

Serum	Pipette I	Pipette II
1	100,31	100,38 mg Serum
2	100,36	100,40 „ „
3	100,35	100,42 „ „
4	100,28	100,37 „ „

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus je 10 Messungen bei 20° C. Die bei den 4 Seren angetroffenen Unterschiede sind praktisch bedeutungslos.

Die im Handel befindlichen Pipetten weisen mitunter erhebliche *Eichungenauigkeiten* auf.

Bei der Abmessung von Serum mit 15 wahllos herausgegriffenen „Spezialpipetten" des Fachhandels erhielten wir Werte, die zwischen 98,4 und 102,4 mg, also um etwa 4% schwankten. Der Mittelwert betrug 99,7 mg. Würde man eine größere Zahl von Pipetten untersuchen, so müßte man mit einem maximalen Fehler von schätzungsweise 7—8% rechnen. Dies bedeutet im $2{,}5‰$-Bereich des Alkoholgehaltes eine maximale Abweichung von immerhin $0{,}2‰$ absolut, im $1{,}5‰$-Bereich von mehr als $0{,}1‰$. Durch Auswägen der Pipetten mit Quecksilber überzeugten wir uns, daß die Differenzen tatsächlich auf Mängel der Eichung und nicht auf andere Ursachen zurückzuführen sind. Wir erhielten folgende Werte:

Quecksilber 1,3430, 1,3455, 1,3495, 1,3555, 1,3610, 1,3750, 1,3905 g
Serum 98,4, 98,6, 98,7, 99,2, 99,6, 100,6 101,4 mg.

Aus den Zahlen ergibt sich ferner, daß eine Pipette, die 100 mg Serum liefern soll, einen ungefähren Quecksilberwert von 1,367 g haben sollte. Der Wert ist Schwankungen unterworfen, wenn die Pipetten nicht die gleiche Ausgestaltung aufweisen, besonders wenn sie nicht gleich lange Meßstrecken besitzen.

Die angegebenen Mengen Wasser (Testalkohol), Serum und Vollblut beziehen sich auf Einstellung auf den unteren Meniscus, während bei der Auswägung mit Quecksilber der vom Quecksilber tatsächlich erfüllte Raum erfaßt wurde; die Quecksilberkuppe stand also etwas über dem Eichstrich. Das gleiche gilt auch für die unten angeführten Eichungen.

Versuche zur Vereinheitlichung der Pipetten.

In dem Bestreben, Pipetten mit möglichst geringer innerer Oberfläche zu benutzen, wurden solche mit kurzer Meßstrecke angefertigt. Sie hatten gleiche Form, also gleich lange Meßstrecke und nahezu gleiches Quecksilberfassungsvermögen. Letzteres stimmte auf 2 mg Quecksilber überein entsprechend einem Unterschied bei Serum von 0,15 mg.

Trotz aller Gleichheit treten noch merkliche Unterschiede bis nahezu 0,5 mg Serum auf, zumal wenn man auf gleichen Quecksilberwert umrechnet. Als einzige Verschiedenheit wurde bei diesen Pipetten nur noch

ihre unterschiedliche Ausflußzeit aufgedeckt, die für den Ausfluß von 5 ml Wasser bei einem Differenzdruck von 50 cm Wassersäule in Sekunden benötigt wird. Je rascher die Pipetten laufen, desto mehr bleibt an der Wand hängen, so daß entsprechend weniger Auslaufmenge gefunden wird (Tab. 1).

Tabelle 1. *Freiwillige Ausflußmengen von gestaltlich gleichen und inhaltlich nahezu gleichen Pipetten mit jedoch verschiedener Ausflußzeit.*

Pipetten-Nr.	Inhalt nahezu gleich g Quecksilber	Serum mg	Ausflußzeit in Sekunden für 5 ml Wasser bei 50 cm Wassersäule Druckdifferenz
1	1,346	100,5	38
2	1,347	100,4	32
3	1,346	100,2	27
4	1,348	100,2	20
	Umrechnung auf 1,346 g Hg:		
1	1,346	100,5	38
2	„	100,33	32
3	„	100,2	27
4	„	100,05	20

Diese Sonderpipetten hatten nun auch eine abgeglichene Ausflußzeit, die um 40 sec oder höher lag. Ganz extrem lange Ausfließzeit, wie sie bei einer der Sondercapillaren durch Aufsetzen des Fingers künstlich erzeugt wurde, führte naturgemäß zu noch etwas höheren Ausflußmengen. So erhielt man mit Serum maximal 0,5 mg mehr, d. h. statt 100,0 100,5 mg, dies aber bei einer Abfüllzeit von 1 min, also bei einer für die Praxis völlig indiskutablen Zeit, während bei freiwilligem Auslauf die Zeit bis zum Ausblasen des Rests aus der Spitze nur einige Sekunden betrug.

Tabelle 2. *Freiwillige Ausflußmengen von gestaltlich und inhaltlich gleichen und mit abgeglichener Ausflußzeit laufenden Pipetten.*

Nr.	Quecksilber g	Serum mg	Testalkohol 1,5‰ mg	Vollblut mg	Ausflußzeit Sekunden
1	1,342	100,0	97,90	103,9	39
2	1,342	100,0	97,85	103,85	42
3	1,342	100,0	97,85	103,85	42
4	1,342	100,0	97,85	103,8	50
5	1,3425	100,0	97,90	103,85	43

Die bei diesen Capillaren erzielte Übereinstimmung ist nun nicht nur für Serum und Vollblut erstaunlich (Tab. 2), sondern auch für das viel beweglichere Wasser, nämlich innerhalb 0,1 mg. Diesmal wurden letzte Un-

genauigkeiten durch Umrechnen auf 100,0 mg Serum eliminiert; es zeigt sich, daß sich dann auch ein übereinstimmender Quecksilberwert ergibt.

Im Vergleich zu dem Quecksilberwert für die Handelspipetten mit etwa 1,367 g Hg muß hier eine Pipette 1,342 g Hg fassen, damit sie genau 100,0 mg Serum liefert. Der Unterschied von über 20 mg Hg hängt naturgemäß von der Größe der flüssigkeitsbenetzten Wand ab. Bei den Sonderpipetten ist die Meßstrecke ziemlich kurz und damit die innere Oberfläche verhältnismäßig klein, darüberhinaus aber auch die lineare Absinkgeschwindigkeit des Flüssigkeitsvorhangs bei trotzdem hohem Flüssigkeitsausbringen verhältnismäßig langsam. Vor allem aus letzterem Grunde dürfte sich ein dünnerer Wandfilm ausbilden, so daß eine Pipette mit geringerem Quecksilberfassungsvermögen trotzdem die gewünschten 100 mg Serum liefert.

Als „Konstanten" treten bei den Sonderpipetten der Tab. 2 (S. 243) auf:

97,9 mg Wasser, 100,0 mg Serum, 103,9 mg Vollblut.

Mißt man also mit ihnen Wasser ab, dann muß das Ergebnis wegen der zu geringen Einwaage um 2,1% erhöht werden, bei Vollblut dagegen um 3,9% vermindert werden. Ganz „konstant" allerdings sind diese Werte nicht, da es sich ja um biologische Substrate mit gewissen physiologischen Schwankungsbreiten handelt. Diese Dichteschwankungen sind aber, wie S. 241 angegeben, gering. Sie dürften nur wenige Zehntel Milligramme ausmachen und damit praktisch bedeutungslos sein.

Zusammenfassung.

Bei Benutzung der sogenannten Normalpipetten der klinischen Chemie, auch der „Spezialpipetten" des Fachhandels, für die Abmessung von Blutalkoholproben hat man nach unseren Messungen allein aus den *Eichungenauigkeiten* der Pipetten heraus mit einer *Schwankungsbreite von 0,2‰ absolut im 2,5‰-Blutalkoholbereich* zu rechnen.

Nichtbeachtung der Dichte der einzelnen Substrate läßt ein Minderergebnis von roh 2% bei Abmessung von Wasser bzw. Testalkohol und ein Mehrergebnis von 4—4,5% bei Abmessung von Vollblut gegenüber Serum erwarten.

Die *Entleerung der Pipetten* durch Ausblasen von Anfang an führt zu stark streuenden Minderwerten. Es wird freiwilliges Auslaufenlassen der senkrecht gehaltenen Pipette empfohlen. Nur der Rest in der Spitze soll ausgeblasen werden.

Eine *Sondersorte eigens angefertigter Pipetten* mit verhältnismäßig kurzer Meßstrecke ließ auf 0,1 mg genau sowohl Serum und Vollblut als auch Wasser bzw. Testalkohol abmessen. Form und Inhalt müssen gleich und ihre Ausfließgeschwindigkeit darf nicht zu groß sein.

Es wurde gezeigt, daß die physikalisch-technisch bedingten Fehlermöglichkeiten wie Eichungenauigkeiten und Außerachtlassen der Dichte weitgehend ausgeräumt werden konnten, daß aber die *physiologischen Dichteschwankungen* der einzelnen Substrate nicht berücksichtigt werden können, wodurch allerdings nur sehr geringe Ungenauigkeiten innerhalb von wenigen Zehntel Milligramm zu erwarten sind.

Dr. med., Dipl. Chem. F. PORTHEINE und Dipl. Chem. Dr. H. ZIMMERMANN, beide Gelsenkirchen, Rotthauserstr. 19.

Chemistry Department, Andhra University, Waltair (India).

Colorimetric Estimation of Thorium with Quinalizarin.

By

A. PURUSHOTTAM.

With 3 figures in the text.

(Eingegangen am 3. Januar 1955).

Quinalizarin forms coloured lakes with many metals. Those of zirconium (hafnium)[2] and beryllium[1] have been especially investigated. Thorium forms a coloured lake with the reagent in aqueous acetone. The lake develops its maximum colour in 60—70 per cent acetone. The lake has the composition 1 : 1 of thorium and the dye and appears to be not only quite stable but also to interact in the stoichiometric proportion. From the densities of the continuously varying mixtures of the dye and thorium solution the dissociation constant of the lake has also been determined. 10 μg of thoria in 50 ml. of solution may be estimated. Cerite earths upto a 15 fold excess cause no interference.

Experimental.

The following stock solutions were prepared.

Solutions of different concentrations of recrystallised pure quinalizarin in pure acetone were made by dissolving weighed amounts of the substance.

Solutions of similarly varied concentrations of thorium nitrate in water were made. The thorium content of each was determined by precipitation with benzoic acid[3].

10 ml. of 2.54×10^{-4} M reagent were mixed with 20 ml. of 2.54×10^{-4} M thorium nitrate solution and diluted to 50 ml. with acetone to make the solvent 60 per cent in acetone. Absorptions were measured at suitable wave length intervals in matched silica cuvettes of 1 cm optical path with a Beckman DU Model quartz spectrophotometer. The absorption of the reagent does not change appreciably with the concentration of acetone, but the lake is sensitive to such changes as is evident from the following table and BEERS law is obeyed when the maximum colour is developed (Table 1).

When the concentration of acetone falls below 60 per cent the reagent as well as the lake tend to separate from solution. The absorptions of

Table 1. *Influence of the concentration of acetone on the absorption of the reagent and the lake.*

Wave length	Density of 10 ml. of reagent in acetone		Density of lake with 10 ml. of thorium in acetone			Density of lake with 4 ml. of thorium in acetone		
mμ	80%	60%	80%	70%	60%	80%	70%	60%
700	—	—	0.090	0.151	0.150	0.053	0.058	0.058
680	—	—	0.161	0.240	0,236	0.081	0.089	0.090
660	—	—	0.250	0.340	0.337	0.121	0.131	0.130
640	—	—	0.339	0.423	0.425	0.158	0.167	0.165
620	—	—	0.417	0.494	0.492	0.190	0.201	0.198
600	—	—	0.460	0.520	0.521	0.194	0.211	0.211
580	0.020	0.018	0.487	0.542	0.539	0.201	0.225	0.224
560	0.037	0.035	0.446	0.500	0.509	—	—	—
540	0.237	0.237	—	—	—	—	—	—
520	0.578	0.575	—	—	—	—	—	—
500	0.670	0.668	—	—	—	—	—	—

the reagent and the lake in 60 per cent acetone are shown in Fig. 1. The reagent shows a peak of absorption at 480 mμ while in the lake it is shifted to 580 mμ.

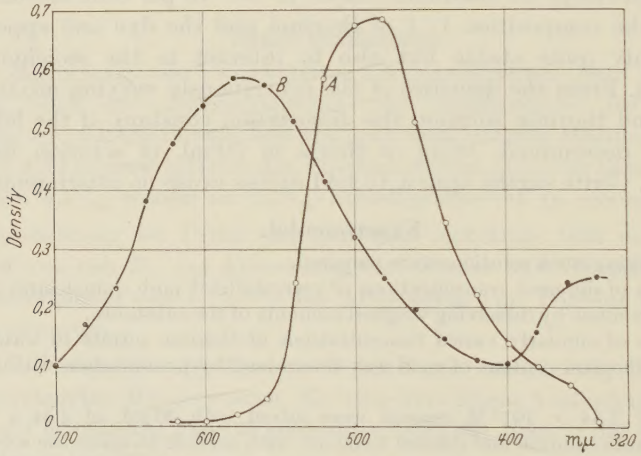


Fig. 1. Absorption of quinalizarin and thorium complex; A. Quinalizarin, B. Th-complex.

Application of BEER*'s law to the complex.*

An examination of Fig. 1 discloses that any wave length between 580 to 600 mμ is suited for measurements of the density of the lake. 10 ml.

of 2.54×10^{-4} M quinalizarin in acetone were mixed with varying amounts of 1.99×10^{-4} M thorium solution and made upto 50 ml. in 60 per cent aqueous acetone. Densities at 580 and 600 mμ were measured. These are shown in Fig. 2.

A test sample of thorium solution which on precipitation with benzoic acid gave 0.0736 gms. of ThO_2 per litre showed from measurement at 580 mμ 0.0737 gms. and at 600 mμ 0.0727 gms. of ThO_2.

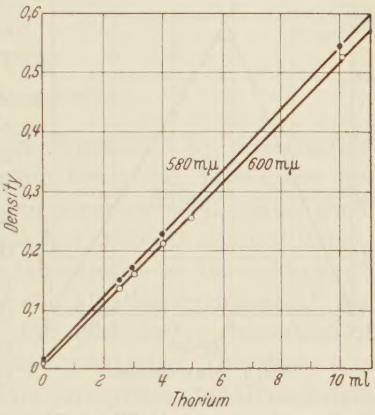


Fig. 2. BEER's law plot of complex.

Interference from cerite earths. In order to study the interference from rare-earths (cerite earths) 5 ml. of thorium solution containing 67 mg. per litre were separately mixed with 5, 10 and 15 ml. of cerite earths solution containing 350 mg. of R_2O_3 per litre and complexed with 10 ml. of 2.54×10^{-4} M reagent. The solutions were diluted to 50 ml. in 60 per cent acetone as usual. The transmissions of these solutions are shown in Table 2.

Cerite earths upto 15 times the amount of thoria cause no interference. Although transmissions have been shown in the above table for two wave lengths, where estimations of thorium are made, no interference was noticed in the entire region 700 to 340 mμ.

Table 2. *Estimation of Thorium-Interference from Cerite earths.*

Wave length	Percentage transmission					
	Reagent	Reagent + 15 ml. cerite earths	Reagent + 5 ml. thorium	Reagent + 5 ml. Th + 5 ml. cerite earths	Reagent + 5 ml. Th + 10 ml. cerite earths	Reagent + 5 ml. Th + 15 ml. cerite earths
mμ.		soln.	soln.	soln.	soln.	soln.
600	95.1	96.0	62.6	62.2	61.9	62.4
580	91.8	92.1	61.3	59.8	60.0	60.6

Composition of the complex.

JOB's method of continuous variations showed a stoichiometric ratio of about 1 mole of thorium to 1 mole of quinalizarin. The curve joining concentration with the deviation from additivity (from the sum of the densities of the components) shows a fairly sharp peak. This suggests that the lake is stable or only weakly dissociated. The points of intersection of the two limbs of the curve on extrapolation (dotted lines)

gives the density of the lake when no dissociation occurs. The height of this point over the rounded peak is a measure of the dissociation of the lake. The point of intersection corresponds to a density of 0.490 at 580 mμ. and 0.488 at 600 mμ. The curve at 580 mμ. only is shown in Fig. 3. Curve at 600 mμ. is similar and overlaps over a large range with the one shown. The heigths of the actual peaks are 0.460 in both the cases (These values cannot be read with better accuracy from the curve shown). Thus the degree of dissociation in both the cases is 3/49 or 0.06122. Assuming the rounded value of 0.061 for the degree of dissociation the concentration of the various species in equilibrium are

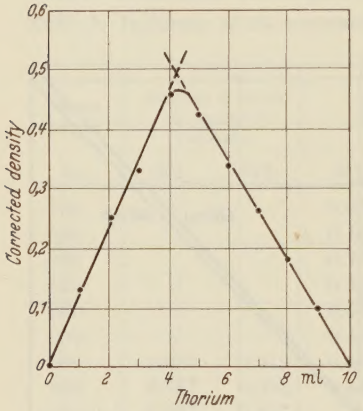


Fig. 3. Job's method.

$$\begin{array}{ccc} \text{Th} + \text{Quinalizarin} & \leftrightharpoons & \text{Th - lake} \\ \alpha c + \alpha c & & (1 - \alpha)c. \end{array}$$

The dissociation constant $K = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} = \frac{(0{,}061)^2 \times 0{,}95 \times 10^{-4}}{0{,}939} = 3{,}76 \times 10^{-7}$.

Acknowledgement.

The author wishes to thank the Government of India for the award of a Senior Research Fellowship, and Dr. Bh. S. V. Raghava Rao for his kind interest.

References.

[1] Feigl, F., and L. Baumfeld: Anais Asoc. Quím. Brasil **10**, 13 (1951). — [2] Flagg, J. F., H. A. Liebhafsky and E. H. Winslow: J. Amer. chem. Soc. **71**, 3630 (1949). — [3] Venkataramaniah, M., C. Lakshmana Rao and Bh. S. V. Raghava Rao: Analyst (London) **77**, 103 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 463 (1952/53).

Prof. Bh. S. V. Raghava Rao,
Chemistry Department, Andhra University, Waltair (India).

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Alkaline Iodine as an Oxidant for Thallium (I).

By
G. S. Deshmukh.

(Eingegangen am 3. Januar 1955.)

In routine analysis, thallium is usually determined by precipitating it as a chromate or iodide[6, 7]. Titrimetric analytical procedures are however preferred for their simplicity and accuracy[1] and among these the iodate method of Swift and Garner has attained classical importance[8]. Following earlier work in these laboratories on the oxidimetric determination of Tl^{I} by selenious acid[3] and alkaline ferricyanide[4], the possibility of using alkaline iodine for the quantitative conversion of univalent thallium to the thallic state was investigated. This study was suggested by an observation that the yellow precipitate of thallous iodide obtained by addition of iodine solution in KI to the thallous salt turned deep brown immediately on treatment with concentrated alkali. On the other hand, no such change was noticed when Tl^{I} precipitated by potassium iodide alone was made alkaline by NaOH. The brown precipitate, on further analysis, was found to be that of thallic hydroxide. Series of experiments were therefore carried out to ascertain the scope of the above oxidation process in the estimation of thallium. The present communication reports these results in some detail.

Experimental.

Merck's thallous acetate was used to prepare aqueous solutions of various concentrations. The thallium content of an aliquot portion was determined by the iodate method[8]. Iodine solution was standardised against thiosulphate and sodium arsenite. To a known volume of the thallium solution an excess of 20% NaOH was added followed by a measured excess of standardised iodine. The yellow thallous iodide formed initially turned dark brown during the addition of iodine solution. The precipitate was stirred and set aside for about 15 minutes. It was then filtered through a weighed Gooch crucible and washed thoroughly with cold water; the filtrate and washings were collected. The precipitate was dried in an air oven at 90° C and weighed[2]. The filtrate and washings were acidified with HCl and the liberated iodine was titrated against thiosulphate. The difference in the quantity of iodine added initially and that found by back titrating the acidified filtrate served as a measure of the amount utilised in the oxidation of Tl^{I} to Tl^{III}.

The reactions involved in the above procedure may be represented as follows:

$$I_2 + OH_2 \rightarrow HI + HIO \text{ (I)}$$
$$HIO \rightarrow HI + O \text{ (II)}$$
$$Tl_2O + 2O \rightarrow Tl_2O_3 \text{ (III)}$$
$$3\,HIO \rightarrow 2HI + HIO_3 \text{ (IV)}$$

In alkaline medium iodine reacts with OH-ions to form iodide and the unstable hypoiodite (I). This last acts as an oxidant according to (II) and the excess is converted into the stable iodide and iodate by self oxidation reduction (IV). The filtrate therefore contains the mixed iodide and iodate and on acidifying it the liberated iodine is available for back titration with thiosulphate. Since the oxidation of Tl^{I} to Tl^{III} involves the gain of one atom of oxygen which is available from one molecule of hypoiodite or one of iodine it follows that 1 Tl $\simeq$ 2 I $\sim$ 2 $Na_2S_2O_3$ or in other words 1 ml. of 1 N Thio $\sim$ 0.1022 gm. Tl. A knowledge of the initial and back titre value of thiosulphate is therefore sufficient for the direct calculation of the amount of thallium.

A typical set of results is given in Tab. 1.

Table 1.

Normality of I_2 = 0.06720 N — Normality of Thio = 0.06701 N

Expt. No.	Vol. of Tl soln. taken ml.	Vol. of I_2 soln. added ml.	Thio equivalent of reacted I_2 ml.	Wt. of Tl gm. by KIO_3	Wt. of Tl gm. by Thio	Difference
1.	10.0	25.0	3.1	0.02118	0.02122	+ 0.00004
2.	20.0	40.0	6.15	0.04236	0.04211	— 0.00025
3.	30.0	60.0	9.4	0.06374	0.06436	— 0.00062
4.	5.0	20.0	3.8	0.02615	0.02603	— 0.00012
5.	10.0	25.0	7.65	0.05229	0.05226	— 0.00003
6.	20.0	50.0	15.25	0.1045	0.1043	— 0.0002
7.	25.0	70.0	19.0	0.1307	0.1301	- 0.0006
8.	30.0	70.0	23.0	0.1568	0.1575	+ 0.0007
9.	40.0	75.0	30.4	0.2091	0.2081	— 0.0010
10.	50.0	80.0	38.1	0.2615	0.2607	— 0.0008

The weight of Tl_2O_3 obtained in each of the above series of experiments served as a useful check for the accuracy of the results. Furthermore, in a few experiments the precipitated thallic hydroxide was filtered through Whatman 42, washed thoroughly as usual and transferred in an Erlenmeyer flask. About 2—3 gms. of KI was now added followed by HCl and the thallium was estimated iodometrically[5]. The weight of Tl_2O_3 and the iodometric titrations of Tl^{III} revealed a close agreement with the values calculated on the basis of equations (I—III).

Compared with other methods of thallium estimation, the chief advantage of the present procedure, besides its accuracy, is that it is more simple, rapid and directly applicable in routine analysis.

Summary.

The use of alkaline iodine for the determination of Tl^{I} has been described. The hypoiodite oxidises Tl^{I} to Tl^{III} and the excess oxidant is converted into iodide and iodate which on acidification liberates quantitatively the unreacted iodine. The difference in the initial and

back titre value of thiosulphate serves for the direct calculation of the thallium content. The results show a good agreement with the data obtained by a parallel gravimetric and iodometric determination of Tl^{III}.

Sincere thanks of the author are due to Professor S. S. Joshi for kind interest in the work. The award of the Senior Research Fellowship of the National Institute of Sciences of India is also gratefully acknowledged.

References.

[1] Anderson, J. R. A.: Analyt. Chemistry **25**, 108 (1953); c. f. Z. analyt. Chem. **145**, 56 (1955). — [2] Berry, A. J.: J. chem. Soc. (London) **121**, 394 (1922). — [3] Deshmukh, G. S.: Anal. chim. Acta., (accepted for publication). — [4] Deshmukh, G. S.: Anal. chim. Acta., (communicated). — [5] Hollens, W. R. A., and J. F. Spencer: Analyst (London) **60**, 672 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 110 (1937). — [6] Lepper, W.: Z. analyt. Chem. **79**, 321 (1930). — [7] Moser, L., and A. Brukl: Mh. Chem. (Wien) **47**, 709 (1927); cf. Z. analyt. Chem. **93**, 134 (1933). — [8] Swift, E. H., and C. S. Garner: J. Amer. chem. Soc. **58**, 113 (1936); cf. Z. analyt. Chem. **109**, 43 (1937).

Dr. G. S. Deshmukh, Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Diphenylcarbazone as an Internal Indicator in Mercurimetric Analysis: The Determination of Cerium by Potassium Thiocyanate.

By

G. S. Deshmukh.

(Eingegangen am 7. Januar 1955.)

Earlier work[1] showed that thiocyanate is oxidised quantitatively by ceric sulphate according to the reaction:

$$KSCN + 6Ce(SO_4)_2 + 4H_2O \rightarrow 3Ce_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + 3H_2SO_4 + HCN.$$

Since one mole of KSCN is equivalent to six of Ce^{IV} it was at once evident that besides its utility in the estimation of small quantities of cerium, a successful application of this redox reaction may open a new field of investigation in cerimetry. The experimental procedure adopted for the realisation of these possibilities, however, suffered from a drawback that it was indirect and necessitated the use of $AgNO_3$ for determining the unreacted excess KSCN. To obviate this inclusion of the Volhards titration, an excess of standard Ce^{IV} solution was used to oxidise KSCN completely. The HCN formed during the reaction was expelled by boiling and the residual ceric sulphate was titrated against standard Mohrs solution using ferroin as the indicator[2].

In a reverse procedure, when excess of thiocyanate was added to Ce^{IV}, the expulsion of HCN by boiling was not possible due to the inherent unstability of KSCN under these conditions. This difficulty was not encountered with excess ceric sulphate because of its resistance to decomposition even on boiling or prolonged standing[4]. Although this modification yielded accurate results to prove the stoichiometry of the above reaction, the principle object of adopting it as a substitute for the Volhards process was not achieved. Numerous alternatives were therefore tried and a direct method of mercurimetric titration with diphenylcarbazone as an internal indicator was evolved. This communication reports these observations in some detail.

Experimental.

Merck's cerous nitrate was electrolysed to obtain pure ceric ammonium nitrate. This, on ignition, yielded a pale yellow ceric oxide indicating the absence of Fe and other familar congeners of cerium. The oxide was digested in AnalaR sulphuric acid and the yellow paste was extracted with water. The concentration of H_2SO_4 in the ceric sulphate thus obtained was adjusted between 3–4 N. To an aliquot portion of Ce^{IV} solution, an excess of thiocyanate was added with constant stirring till the yellow colour was discharged completely. The overall normality of sulphuric acid was maintained between 3—4 N. A rapid stream of air was bubbled through this solution during and after the addition of the reductant to expell completely the hydrocyanic acid formed during the reaction. This was essential to avoid the over consumption of mercuric nitrate during the subsequent back titration of the unreacted KSCN. The duration of bubbling depended on the concentration of the reactants and the streaming was discontinued when the characteristic odour of

Table 1. *Normality of $Ce(SO_4)_2$: 0.1171 N. Normality of KSCN: 0.08091 N. Overall acidity: 3—4 N.*

Expt. No.	Vol. of $Ce(SO_4)_2$ soln. ml.	Vol. of KSCN soln. added ml.	Vol. of KSCN soln. reacted ml.	CeO_2 (gm.) Found	CeO_2 (gm.) Calcd.	Difference
1.	20.0	20.0	4.84	0.04042	0.04030	+ 0.00012
2.	20.0	40.0	4.76	0.03976	0.04030	— 0.00054
3.	30.0	40.0	7.26	0.06063	0.06046	+ 0.00017
4.	40.0	40.0	8.60	0.08017	0.08061	— 0.00044
*5.	10.0	10.0	1.89	0.01984	0.01965	+ 0.00019
*6.	20.0	20.0	3.78	0.03930	0.03930	± 0
*7.	30.0	20.0	5.72	0.05954	0.05895	+ 0.00059
*8.	40.0	30.0	7.56	0.07859	0.07860	— 0.00001

* Normality of $Ce(SO_4)_2$: 0.1141 N. and Normality of KSCN: 0.1007 N.

HCN was imperceptible. With an overall acidity of 4 N in terms of H_2SO_4, about 60 –90 minutes were usually sufficient for this operation. Attempts made to shorten this period by heating the solution resulted in a slight decomposition of thiocyanate leading to variable results. The excess KSCN was now determined mercurimetrically using a saturated alcoholic solution of diphenyl carbazone as the internal indicator[3]. The appearance of a bluish violet colour marked the end

point. The difference in the amount of $Hg(NO_3)_2$ equivalent to the KSCN added initially and that required for the back titration of the unreacted thiocyanate was utilised to calculate the quantity of KSCN consumed due to oxidation by ceric sulphate. The strength of KSCN was checked by direct mercurimetric titration with standard $Hg(NO_3)_2$ and also by the classical VOLHARDS procedure. A typical set of results is given in Table I.

The above observations prove the stoichiometry of the proposed reaction mechanism[1]. It is also evident that the high KSCN : Ce ratio permits the method to be applied advantageously for estimating small quantities of cerium accurately.

The chief advantage of the above procedure is its simplicity and the sharpness of the mercurimetric end point even in presence of a strong acid medium and an excess of SO_4^{--} ions. The colour change from milky white to violet is more easily perceptible than that of the dischange of red ferric thiocyanate observed under identical operative conditions[1]. The intensity of the violet colour was, however, found to decrease if the overall acidity exceeded 4 N. For a correct identification of the end point it was also desirable to add $Hg(NO_3)_2$ dropwise with constant stirring when a slight opalscence due to the formation of mercuric thiocyanate was perceptible towards the end of the titration. With the above precautions the results obtained were reproducible and accurate within the limits of experimental error (cf. Table I). It may be pointed out that the use of standard solution of mercuric nitrate renders the method more simple, direct and equally effective as the classical VOLHARDS argentometric titration.

Summary.

The quantitative oxidation of thiocyanate by ceric sulphate has been studied and the method utilised for the determination of small quantities of cerium by back titrating the excess (unreacted) KSCN against standard mercuric nitrate with diphenylcarbazone as the internal indicator. Accurate results are obtained under the specified experimental conditions and the procedure is more simple and direct than that adopted during earlier studies of the above redox reaction.

Grateful thanks of the author are due to Professor S. S. JOSHI for facilities during the work and to the National Institute of Sciences of India for award of a Research Fellowship.

References.

[1] DESHMUKH, G. S., and B. R. SANT: Proc. Indian Acad. Sci. **37**, 504 (1953). — [2] DESHMUKH, G. S., and M. K. JOSHI: J. Indian chem. Soc. **31**, 413 (1954). — [3] DUBSKÝ, J. V., and J. TRTÍLEK: Mikrochemie **12**, 315 (1933); cf. Z. analyt. Chem. **96**, 358 (1934). — [4] WILLARD, H. H., and PH. YOUNG: J. Amer. chem. Soc. **51**, 149 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **84**, 451 (1931).

Dr. G. S. DESHMUKH, D. Sc., Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Determination of Ascorbic Acid by Potassium Iodate.

By

G. S. Deshmukh and M. G. Bapat.

(Eingegangen am 7. Januar 1955.)

Despite the remarkable reducing property of ascorbic acid in acidic as well as alkaline media, it has so far found a restricted and indirect use in analytical chemistry. In an interesting recent observation on the reduction of ferric ion by ascorbic acid Erdey and Bodor visualised the immense potentiality of this reductant in quantitative inorganic analysis[1] A systematic study of the hitherto uninvestigated redox reactions suggested itself for increasing the scope and utility of ascorbic acid in routine analysis. Various methods of standardisation were therefore studied to emphasize the possibility of adopting this potential reagent advantageously as a substitute for other well known reductants. The present communication reports results obtained for the quantitative oxidation of ascorbic acid by KIO_3.

Experimental.

Merck's sample of ascorbic acid was used to prepare an approximately decinormal solution in double distilled water. The solution was standardised with iodine and also by titrating it against iodine liberated from KI-KIO_3 to the visual end point[2]. A slightly modified procedure of standardisation was also adopted. In this to an aliquot portion of ascorbic acid acidified with 2 ml. of 2 N HCl solution, 1—2 gm. of KI was added and the solution was titrated against standard KIO_3 solution till the liberated iodine imparted just a perceptible yellow colour. Attempts made to stabilise the ascorbic acid solution by using coloured glass stoppered containers or/and by maintaining an inert atmosphere showed that the magnitude of initial deterioration of the compound due to oxidation was almost the same as that observed when no special precaution was taken for its preservation. Consequently, standardisation prior to its use as a reductant in any redox reaction was considered desirable as a useful check for the accuracy of the results. The standard 0.25 M solution of KIO_3 was prepared by dissolving an appropriate quantity of the dried AnalaR reagent in water. To 10 ml. of ascorbic acid solution 5 ml. of 2 N HCl solution and 5 – 10 ml. of CCl_4 were added and the solution was titrated slowly against KIO_3. The contents were swirled vigorously after each addition of the oxidant. The liberated iodine was rapidly taken up by ascorbic acid; the CCl_4 and the aqueous layer, however, remained colourless during this process. The first end point was characterised by the appearance of a permanent violet tinge in the organic solvent. The acid concentration was now increased to 5 N or above and the titration was continued dropwise with vigorous shaking. The aqueous layer developed a deep brown or yellow shade and on further addition of KIO_3 a slow fading of the violet colour of the CCl_4 layer commenced. The titration was finished

when this colour was discharged completely. The second end point is thus arrived at by the classical ANDREWS method.

Using ascorbic acid solutions of varying concentrations, the two consecutive titre values obtained by the above procedure are recorded in Table I.

In the ANDREWS method[1, 3] the reduction of iodate to ICl occurs through the oxidation of iodide by potassium iodate in presence of concentrated HCl acid. It is known that at low acid concentration the oxidation of ascorbic acid by iodine leads to the formation of HI and dehydroascorbic acid. The first end point observed in the above procedure signifies the end of this reaction. On increasing the acid concentration at this stage to 5 N or above the hydriodic acid is further oxidised to iodine which in its turn is converted into iodine monochloride. The two steps may therefore be represented as follows:

$HIO_3 \rightarrow I_2 \rightarrow HI$
(with dilute HCl and in presence of ascorbic acid) — (I)

$HI + HIO_3 \rightarrow ICl$
(with HCl at or above 5 N) — (II).

By proper control of acidity it is therefore possible to follow both these stages through the change of colour in the CCl_4 layer; the former at the first perception of the purple colour in the layer and the latter at its complete fading from the organic solvent. The bracketed values denote this second end point of the titration.

In this way the equivalent weight of KIO_3 for the stage (I) of iodine

Table I.
1 ml. 0.1 N I_2 0.0088 gm. Ascorbic Acid Over-all HCl Normality - 1 N (approx.) 1st End pt.
1 ml. 0.1 N KIO_3 0.0088 gm. Ascorbic Acid Over-all HCl Normality — 5—6 N (approx.) 2nd End pt.

Expt. No.	Ascorbic Acid taken	Iodine reqd.	Strength of I	KIO_4 reqd. ml.		Strength of KIO_3	Ascorbic Acid found by KIO_3 gm.		Ascorbic Acid calcd. from I_2	Difference	
				a	b		a	a′(2b/3)		a~c	a′~c
	ml.	ml.	soln.			soln.			gm. c		
1	10	5.10	0.08430 N	5.80	(8.70)	0.07391 N	0.03773	0.03773	0.03784	−0.00011	−0.00011
2	20	10.15	0.08430 N	11.60	(17.40)	0.07391 N	0.07545	0.07545	0.07527	+0.00018	+0.00018
3	25	12.55	0.08430 N	14.40	(21.60)	0.07391 N	0.09364	0.09364	0.09310	+0.00054	+0.00054
4	10	8.85	0.08430 N	5.00	(7.50)	0.1491 N	0.06561	0.06561	0.06564	−0.00003	−0.00003
5	10	8.85	0.08430 N	10.10	(15.10)	0.07391 N	0.06570	0.06550	0.06564	+0.00006	−0.00014
6	10	9.20	0.08440 N	5.20	(7.80)	0.1491 N	0.06823	0.06823	0.06833	−0.00010	−0.00010
7	10	8.70	0.08200 N	9.70	(14.50)	0.07391 N	0.06310	0.06280	0.06277	+0.00033	+0.00003
8	10	8.80	0.08200 N	4.85	(7.30)	0.1491 N	0.06363	0.06386	0.06350	+0.00013	+0.00036

formation and its conversion into HI due to the oxidation of ascorbic acid is $^1/_6$ of its molecular weight. The second stage is essentially the oxidation of HI by KIO_3 to ICl and in this case the equivalent weight of KIO_3 is therefore $^1/_4$ of its molecular weight. It is thus evident that the quantity of potassium iodate required upto the iodine monochloride end point is just $^3/_2$ times that necessary for the oxidation of ascorbic acid.

The validity of this interpretation for the two stage oxidation by KIO_3 in the above reaction is proved by the data returned in Table 1.

Although under the given operative conditions the perception of the first end point is easy, the overtitration at this stage does not necessitate the rejection of the observation because of the possibility of continuing the titration in presence of concentrated HCl to the ICl end point. The alternative mode of calculation is then adopted to determine the concentration of ascorbic acid taken for analysis. Since the oxidation of ascorbic acid by iodine with the simultaneous formation of HI characterises the first end point, the above reaction may constitute a significant practical application of the Landolt reaction[4]. This as also the interesting new application of the classical Andrews method incorporating two distinct approaches to the end of the redox reaction, renders the above procedure fundamentally more advantageous than the one adopted by earlier workers.

Summary.

Results are given for a two stage oxidation in the ascorbic acid-KIO_3 reaction under controlled conditions of acidity. The first step corresponds to the Landolt reaction and the second end point is obtained by the classical Andrews method. The reproducibility and accuracy of the results calculated on the basis of the two successive end points constitute an interesting new feature of this redox reaction involving the use of KIO_3 as a primary standard for the determination of ascorbic acid.

Our sincere thanks are due to Professor S. S. Joshi for kind interest in the work and to the National Institute of Sciences of India for award of a Research Fellowship to one of us (G. S. D.).

References.

[1] Andrews, L. W.: Z. anorg. allg. Chem. **30**, 75 (1903). — [2] Erdey, L., and E. Bodor: Analyt. Chemistry **24**, 418 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 293 (1952/53). — [3] Jamieson, G. S.: Volumetric Iodate Methods. The Chemical Catalogue Co. N. Y. (1926). — [4] Landolt, cf. R. E. Oesper: Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis, p. 69, Chapman & Hall, London, (1938).

Dr. G. S. Deshmukh, D. Sc., Chemical Laboratories, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Department of Chemistry, Banaras Hindu University (India).

Determination of Hydroxylamine - A Ferricyanide-Cerimetric Method.

By

B. R. Sant.

(Eingegangen am 19. Januar 1955.)

Hydroxylamine, NH_2OH, behaves both as an oxidizing and a reducing agent depending upon the conditions of the experiment. Thus in acid medium it oxidizes Ti^{III} to Ti^{IV} [13], ferric salts are reduced to ferrous state under identical conditions[10]. Ammonia is chiefly the reduction product, as in the reaction with trivalent compounds of Ti, V and Mo[11]. However, the products of oxidation depend upon the nature of the oxidant used Whereas vanadic salts give N_2O_4, potassium bromate in acid medium oxidizes hydroxylamine to nitric acid[6].

Benrath and Ruland[1] first studied the action of ceric sulphate on hydrazine and hydroxylamine salts. They found that N_2 and N_2O are formed and the reaction proceeds to an extent of 69—73%. Cooper and Morris[3] have recently reported a method for the estimation of hydroxylamine, based on its oxidation with ammonium tetrasulphatocerate at boiling temperature, followed by back titration of the excess with standard As_2O_3.

Potassium ferricyanide oxidizes hydroxylamine to N_2, N_2O and NH_3 in alkaline medium[17]. Little information is, however, available on the systematic study of this reaction. The addition of $K_3Fe(CN)_6$ solution to hydroxylamine hydrochloride in presence of NaOH or borax-boric acid buffer leads to a brisk gaseous evolution with simultaneous formation of ferrocyanide. It was interesting therefore to investigate this reaction in some detail. The present paper reports a simple ferricyanide-ceriometric method for the quantitative determination of hydroxylamine.

Experimental.

Anala R hydroxylamine hydrochloride, recrystallised from pure concentrated HCl and washed several times with acetone, was used to prepare a 1% aqueous solution. Its NH_2OH content was found out by alkalimetry[9] and also by the classical bromate method[5, 6].

E. Merck's sample was used to prepare an approximately 0.1 M $K_3Fe(CN)_6$ solution. It was standardised iodometrically against sodium thiosulphate[15].

Ceric sulphate solution was prepared by digesting 40% CeO_2 in sulphuric acid as recommended by Willard and Young[16]. Its strength was determined by titration with standard Mohr's salt solution[12].

The following was the procedure adopted for the quantitative oxidation of hydroxylamine by alkaline ferricyanide:

To an aliquot volume of $NH_2OH \cdot HCl$ solution taken in an Erlenmeyer flask, a measured excess (2—3 fold) of $K_3Fe(CN)_6$ was added followed by 25—50 ml. borax-boric acid buffer. The buffer was prepared by dissolving 8 and 4 gms. of borax and boric acid respectively in 100 ml. of water as recommended by Chapin[2]. The contents of the flask were swirled intermittently and allowed to stand for about 20 minutes. The system was then acidified with HCl (1:1) or H_2SO_4 (1:5) and the resulting ferrocyanide titrated with standard ceric sulphate using ferroin or $FeCl_3$ (towards the end) as the indicator[11]. From the volume of ceric sulphate required, the ferrocyanide formed and hence the ferricyanide reacted was calculated as follows:

$$2\ Fe(CN)_6^{---} + 2\ OH^- \rightarrow 2\ Fe(CN)_6^{----} + H_2O + O \qquad (i)$$

$$2\ NH_2OH + O \rightarrow N_2 + 3\ H_2O \qquad (ii)$$

$$Fe(CN)_6^{----} + Ce^{++++} \rightarrow Fe(CN)_6^{---} + Ce^{+++} \qquad (iii)$$

Thus $1\ Ce(SO_4)_2 \cong 1\ Fe(CN)_6^{----} \cong 1\ Fe(CN)_6^{---} \cong 1\ NH_2OH$, or 1 ml. of 0.1 N ceric sulphate corresponds to 0.0033024 gm. NH_2OH or 0.0069465 gm. $NH_2OH \cdot HCl$.

Results of one representative series of experiments are returned in Table 1. It will be seen that they are in close agreement with those obtained by the classical bromate procedure.

Table 1. *Strength of Ceric Sulphate 0.09942 N.*

Expt. No.	Vol. of $Ce(SO_4)_2$ soln. = Ferrocyanide formed (ml.)	$NH_2OH \cdot HCl$ (gm.)		% Error
		Obtained	Calculated	
1.	7.95	0.05503	0.05518	0.27
2.	13.0	0.08999	0.08978	0.42
3.	15.95	0.11020	0.11036	0.14
4.	24.0	0.16580	0.16554	0.15
5.	26.1	0.18030	0.17880	0.80
6.	31.8	0.21970	0.22072	0.16
7.	39.0	0.26950	0.26820	0.48
8.	39.4	0.27210	0.27590	0.13
9.	51.5	0.35570	0.35760	0.53
10.	64.0	0.44210	0.44700	1.0

In general, ferricyanide acts as a powerful oxidizing agent in strongly alkaline medium. The NH_2OH—$K_3Fe(CN)_6$ reaction was therefore studied in presence of sodium hydroxide. It was observed that the molar ratio of hydroxylamine to ferricyanide depends upon the alkali concentration and varies between 1 : 1.3 to 1 : 1.6 (*cf.* Table 2). These inconsistent results may be attributed to the occurrence of secondary reactions and/or the decomposition of hydroxylamine in presence of a large number of free hydroxyl ions[7,8].

Hence, oxidation of NH_2OH was effected in weakly alkaline medium by adding a suitable amount of borax-boric acid buffer. While a moderately large excess of this buffer does not affect the accuracy of the results) it yields few free OH^- ions and maintains a p_H (between 9 and 10, appropriate for ferricyanide to act as an oxidant. It was further seen that

this oxidation process is governed by the amount of ferricyanide added and proceeds quantitatively in presence of 2—3 fold excess of the oxidant.

Table 2. *10 ml. $NH_2OH \cdot HCl$ soln. + 30 ml. 0.1 M $K_3Fe(CN)_6$ soln. + 10 ml. NaOH soln.*

Expt. No.	$NH_2OH \cdot HCl$		Normality of NaOH	$K_3Fe(CN)_6$ reacted in terms of $Ce(SO_4)_2$		Molar Ratio A:B
	gm.	gm. moles (A)		gm.	gm. moles (B)	
1.	0.0600	0.0008634	0.5	0.4020	0.001211	1:1.40
2.	0.0600	0.0008634	0.8	0.4363	0.001314	1:1.52
3.	0.06034	0.0008682	2	0.3664	0.001104	1:1.27
4.	0.0600	0.0008634	2	0.4637	0.001397	1:1.62
5.	0.0475	0.0006834	4	0.3350	0.001009	1:1.47
6.	0.0475	0.0006834	5	0.3538	0.001066	1:1.56
7.	0.0475	0.0006834	10	0.3334	0.001014	1:1.48

Whereas with a slight excess of ferricyanide the reaction was incomplete, too large an amount imparted a dark brown coloration and rendered the perception of the end point difficult. (*cf.* Table 3.)

Table 3. *10 ml. $NH_2OH \cdot HCl$ soln. + 25 ml. borax-boric acid buffer.*

Expt. No.	0.15 M $K_3Fe(CN)_6$ soln. (ml.)	0.1035 N $Ce(SO_4)_2$ soln. (ml.)	$NH_2OH \cdot HCl$ (gm.)		% Error
			Obtained	Calculated	
1.	12.0	14.90	0.1029	0.11036	11.7
2.	15.0	15.80	0.1091	0.11036	1.1
3.	20.0	15.95	0.1102	0.11036	0.14
4.	25.0	15.95	0.1102	0.11036	0.14
5.	30.0	16.00	0.1105	0.11036	0.14
6.*	40.0	—	—	—	

* In this case the detection of the end point from green to yellow was difficult.

It may be pointed out that the Cooper-Morris method (*loc. cit.*) for the estimation of hydroxylamine requires rigorous control of acidity, temperature etc., and involves titration of the excess oxidant against As_2O_3 with osmic acid as the catalyst. Moreover, the stability of NH_2OH under these conditions is not altogether without discussion. However, in the present method, the reaction is complete at room temperature in weakly alkaline medium. The quantity of the buffer is not critical and the ferrocyanide formed is easily titrated with standard ceric sulphate. This makes the present process broad based, simple and accurate than the one adopted by Cooper and Morris.

Further work on the estimation of oximes and the metals forming insoluble complexes with them is now in progress.

Summary.

The oxidation of hydroxylamine by alkaline ferricyanide has been studied. It is observed that in presence of sodium hydroxide the molar

ratio of NH_2OH to $K_3Fe(CN)_6$ varies between 1 : 1.3 to 1 : 1.6. Quantitative oxidation to N_2 is therefore carried out in weakly alkaline medium using borax-boric acid buffer. Hydroxylamine is estimated by titrating the ferrocyanide formed with standard ceric sulphate. Accurate and reproducible results are obtained if too large an excess of ferricyanide is avoided. Application of the present procedure to the determination of oximes and their metal complexes is suggested.

Grateful thanks of the author are due to Prof. S. S. Joshi for facilities and encouragement and to Dr. G. S. Deshmukh for kind interest in the work.

References.

[1] Benrath, A., und K. Ruland: Z. anorg. allg. Chem. **114**, 226 (1920). — [2] Chapin, R. M.: J. Amer. chem. Soc. **41**, 351 (1919). — [3] Cooper, S. R., and J. B. Morris: Analyt. Chemistry **24**, 1360 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **140**, 380 (1953). — [4] Hofmann, K. A., und F. Küspert: Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 64 (1898); cf. Z. analyt. Chem. **40**, 420 (1901). — [5] Kolthoff, I. M.: 'Volumetric Analysis', p. 469. New York: J. Wiley and Sons 1929. — [6] Kurtenacker, A., und J. Wagner: Z. anorg. allg. Chem. **120**, 261 (1922); cf. Z. anal. Chem. **62**, 57 (1923). — [7] Kurtenacker, A., und F. Werner: Z. anorg. allg. Chem. **160**, 333, 387 (1927). — [8] Morris, K. B., D. F. Johnson and J. B. Morris: J. Amer. chem. Soc. **72**, 2776 (1950). — [9] Muller, J. A.: Bull. Soc. Chim. **3**, 605 (1890); cf. Z. analyt. Chem. **30**, 630 (1891). — [10] Raschig, F.: Liebigs Ann. Chem. **241**, 190 (1887); cf. Z. anal. Chem. **57**, 417 (1918). — [11] Sidgwick, N. V.: 'Chemical Elements and their Compounds', p. 681. London: Oxford University Press 1950. — [12] Smith, and Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 304 (1938). — [13] Stähler, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. 4732 (1904); 2695 (1909); cf. Z. anal. Chem. **50**, 114 (1911). — [14] Vogel, A. I.: 'A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis', p. 305. London: Longmans, Green and Co. — [15] Vogel, A. I.: 'A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis', p. 356. London: Longmans, Green and Co. 1951. — [16] Willard, H. H., and P. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928); cf. Z. anal. Chem. **79**, 360 (1930). — [17] Williams, H. E.: 'Cyanogen Compounds', p. 216. London: Edward, Arnold and Co. 1948.

Dr. B. R. Sant, M. Sc., Ph. D., Department of Chemistry, Banaras Hindu University, Banaras (India).

Aus dem Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie Dortmund.

Photometrische Bestimmung von Nickel, Aluminium und Mangan in Rohstählen.

Von

Hermann Specker und Heinrich Hartkamp.

(Eingegangen am 21. Januar 1955.)

Die photometrische Bestimmung von Spurenelementen in Rohstoffen mit dem Hauptbestandteil Eisen setzt, von Einzelfällen abgesehen, die Entfernung oder Maskierung des Eisens voraus. Die Abtrennung des

Eisens als Hydroxyd ist für den quantitativen Spurennachweis unbrauchbar; an der großen Oberfläche des Niederschlages treten unkontrollierbare Adsorptions- und Mitreißeffekte auf. Die elektrolytische Abscheidung mit Quecksilber verlangt sehr viel Zeit; die Maskierung des Eisens mit Kaliumcyanid und Komplexon ist für Serienanalysen wegen der großen Cyanidmengen nur unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen anwendbar. Dagegen bietet die Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln, bei denen das Eisen in der einen Phase, die zu bestimmenden Spurenelemente in der anderen Phase gelöst bleiben, mehrere Vorteile. Durch Ausschaltung aller Niederschläge und Filtrationen sind Adsorptionsverluste ausgeschlossen, die methodischen Fehler sind reproduzierbar und ferner sind die Trennoperationen bei günstigen Verteilungskoeffizienten sehr schnell durchzuführen. Voraussetzung ist aber bei Substanzen mit dem Hauptbestandteil Eisen eine gewisse Selektivität des einen Lösungsmittels für die zu extrahierende Eisenverbindung, um gleichzeitig mehrere Spurenelemente abzutrennen.

Wir berichteten bereits über die quantitative Trennung des Eisens von Aluminium[3] und Cer[4] mit Äther und Tetrahydrofuran in Gegenwart von Ammoniumthiocyanat. Bei diesen Elementen sind die Voraussetzungen erfüllt, die an eine analytisch brauchbare Trennung durch Verteilen zwischen zwei Lösungsmitteln gestellt werden müssen. Der Verteilungskoeffizient organische Phase zur wäßrigen Phase ist beim Eisen selbst bei hohen Fe-Konzentrationen größer als 10^2, beim Aluminium und Cer kleiner als 10^{-2}. Das bedingt einen sehr hohen Trenneffekt und nur sehr wenige Ausschüttelungsoperationen. Etwa ebensogut lassen sich nach dieser Methode u. a. die Elemente Ca, Mg, Sr, Ba, La, Y, Mn, Ni, Bi und Pb von Eisen abtrennen. Mit Eisen gehen in die organische Phase Ga, Cu, Co, Sn, Zn, V, Mo, U u. a. Demnach bleiben zwar einige sehr wichtige Spurenelemente beim Eisen, gleichzeitig sind aber Störungen für photometrische Nachweisreaktionen der zuerst genannten Elemente beseitigt. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, nacheinander Nickel, Aluminium und Mangan in Rohstählen mit sehr guter Genauigkeit und wenig Zeitaufwand zu bestimmen.

Wie wir schon in dieser Zeitschrift mitteilten[5], stört nach Abtrennung des Eisens mit Thiocyanat in normalen Rohstählen bei der photometrischen Al-Bestimmung als Oxinat nur noch Nickel. Nickel läßt sich aber sehr einfach als Diacetyldioximkomplex mit Chloroform extrahieren und nach Oxydation mit Bromwasser photometrieren[1]. Nach unseren Erfahrungen ist diese Methode zur quantitativen Nickelbestimmung im Anschluß an das hier beschriebene Trennverfahren besser geeignet als die direkte Messung des gelben Chloroformauszuges, wie sie von W. Nielsch[2] vorgeschlagen worden ist. Mit der Extraktion des Nickels sind nun alle Überlagerungen ausgeschaltet, die die Aluminiumbestim-

mung als Oxychinolat stören. Ferner sind außer Mangan keine Elemente mehr vorhanden, die gefärbte Dithiocarbaminate geben; dadurch ist der Weg für eine sehr genaue photometrische Manganbestimmung mit Diäthyldithiocarbaminat frei. In den folgenden Tabellen sind Meßwerte von Testlösungen und Rohstahlproben aufgeführt; die Messungen und die Vorbehandlung der Proben wurden unter routinemäßigen Bedingungen durchgeführt. Die in den Testlösungen vorgegebenen Mengen entsprechen

Tabelle 1. *Photometrische Ni-Al-Mn-Bestimmung in Standardlösungen nach Abtrennung von Eisen.*

Nr.	vorgelegt				gefunden			Differenz		
	Fe	Ni	Al	Mn	Ni	Al	Mn	Ni	Al	Mn
	mg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg
1	100	40	40	40	41	38	40	+ 1	— 2	0
2	100	40	40	40	39	38	40	— 1	— 2	0
3	100	40	40	40	37	39	40	— 3	— 1	0
4	100	40	40	40	41	41	41	+ 1	+ 1	+ 1
5	100	40	40	40	41	40	41	+ 1	0	+ 1
6	100	40	40	40	40	39	38	0	— 1	— 2
7	100	100	80	20	99	83	22	— 1	+ 3	+ 2
8	100	100	80	20	101	81	21	+ 1	+ 1	+ 1
9	100	100	80	20	100	81	21	0	+ 1	+ 1
10	100	100	80	20	101	82	20	+ 1	+ 2	0
11	100	100	80	20	100	82	21	0	+ 2	+ 1
12	100	100	80	20	101	83	20	+ 1	+ 3	0
13	50	20	10	40	19	9	40	— 1	— 1	0
14	50	20	10	40	20	10	42	0	0	+ 2
15	50	20	10	40	18	9	39	— 2	— 1	— 1
16	50	20	10	40	17	8,5	39	— 3	—1,5	— 1
17	50	20	10	40	19	9	40	— 1	— 1	0
18	50	20	10	40	20	9	41	0	— 1	+ 1
19	100	50	25	97	50	26	96	0	+ 1	— 1
20	100	50	25	97	49	25	95	— 1	0	— 2

den in Rohstählen üblichen Konzentrationen. Es besteht, wie wir bei der Kontrolle von p. a.-Reagenzien an mehreren Beispielen zeigen konnten, keine Schwierigkeit, bei allen drei Elementen die Nachweisgrenzen auf 10^{-3} bis 10^{-4} % durch größere Einwaagen oder längere Schichtdicken bei der Photometrierung herabzusetzen. Die photometrischen Messungen lassen sich grundsätzlich ohne Eichkurven auswerten, sobald der Extinktionskoeffizient der zu photometrierenden Verbindung bekannt ist. Es ist aber notwendig, die Leerwertextinktion der benutzten Reagenzien einmal hinreichend genau zu bestimmen. Diese Bestimmung muß natürlich nach dem Ansetzen neuer Reagenslösungen wiederholt werden. Auch muß man durch geeignete Behandlung der Reagenzien (z. B. Aufbewahrung der Polyäthylenflaschen), dafür Sorge tragen, daß sie ihre Leerwertextinktion nicht mit der Zeit verändern[5].

Tabelle 2. *Photometrische Ni-Al-Mn-Bestimmung in Rohstählen.*
Die in Spalte 2 angegebenen Werte entstammen der normalen Betriebsanalyse.

Nr.	Einwaage mg	gegeben Ni %	gegeben Al %	gegeben Mn %	gefunden Ni %	gefunden Al %	gefunden Mn %	Bemerkungen
1	50	0,04	0,025	0,48	0,043	0,027	0,44	
2	50	0,04	0,025	0,48	0,046	0,029	0,44	
3	50	0,04	0,025	0,48	0,043	0,027	0,43	
4	50	0,05	0,045	1,08	0,046	0,050	1,08	
5	50	0,05	0,045	1,08	0,046	0,047	1,08	
6	50	0,05	0,045	1,08	0,047	0,046	1,06	
7	50	0,05	0,015	0,67	0,048	0,014	0,64	
8	50	0,05	0,015	0,67	0,048	0,016	0,64	
9	50	0,05	0,015	0,67	0,046	0,017	0,62	
10	50	0,05	0,035	1,22	0,055	0,033	1,12	
11	50	0,05	0,035	1,22	0,055	0,030	1,10	
12	50	0,05	0,035	1,22	0,056	0,030	1,12	
13	20	—	—	0,47	—	—	0,47	angegeb. Mn-Gehalt
14	20	—	—	0,47	—	—	0,46	mehrfach kontrolliert
15	20	—	—	0,47	—	—	0,48	„
16	50	—	—	0,610	—	—	0,609	„
17	10	—	—	0,610	—	—	0,604	„
18	10	—	—	0,610	—	—	0,600	„

Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Nickel, Aluminium und Mangan in Stahl.

a) Reagenzien und Lösungen. Salzsäure, konzentriert und Salpetersäure konzentriert, beide aus Quarzgefäßen bidestilliert; Ammoniak, konzentriert, aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Natronlauge abgetrieben und in einer mit bidestilliertem Wasser beschickten Vorlage aus Polyäthylen aufgefangen; Natriumchlorid, p. a.; Tetrahydrofuran, gereinigt: 1 kg technisch reines Tetrahydrofuran wird mit 15 g Zinn(II)-chlorid und 25 g Natriumhydroxyd 2 Std lang geschüttelt, filtriert und über Zinn(II)-chlorid destilliert (in brauner Flasche aufbewahren!); 8-Oxychinolinlösung, 1%ig in Chloroform; Diacetyldioximlösung, 1%ig in Äthanol; Bromwasser, gesättigt; Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung, 2%ig in Wasser; Acetatpuffer: 247 g Ammoniumacetat p. a., 109 g Natriumacetat p. a. und 6 ml Eisessig werden zu 1 Liter gelöst. Der Puffer wird mit 100 ml einer 1%igen 8-Oxychinolinlösung in Chloroform ausgeschüttelt.

Alle Reagenzien, mit Ausnahme der organischen Lösungsmittel, werden in Polyäthylenflaschen aufbewahrt.

b) Aufschluß. Die Stahlprobe (Einwaage 10—100 mg) wird mit Salzsäure und Salpetersäure im Quarzbecher gelöst und nach Zusatz einer Spatelspitze Natriumchlorid zur Trockne eingedampft. Zur Entfernung von Nitrat raucht man noch einmal mit wenig Salzsäure ab und nimmt dann mit 2—3 ml konzentrierter Salzsäure auf.

c) Abtrennung störender Kationen. Man spült die Lösung in einen graduierten Schütteltrichter von etwa 200 ml Inhalt, gibt 10 ml konzentrierte Salzsäure hinzu und verdünnt mit Wasser auf 30 ml. Die salzsaure Lösung versetzt man unter Kühlung mit je 30 ml Äther und Tetrahydrofuran, danach mit 15 ml Ammoniumthiocyanatlösung. Dann schüttelt man 2—3 min lang und trennt die Phasen. Die

Extraktion wird nach Zusatz von 10 ml Ammoniumthiocyanatlösung mit je 20 ml Äther und Tetrahydrofuran wiederholt. Danach schüttelt man je einmal mit 20 ml Äther bzw. Chloroform. Die organischen Phasen werden verworfen.

d) Bestimmung des Nickels. Die wäßrige Phase wird mit 2—3 ml konzentriertem Ammoniak und 50 ml Pufferlösung auf p_H 5,5—6 abgestumpft, mit 5 ml Diacetyldioximlösung und 10 ml Chloroform versetzt und 2—3 min geschüttelt. Man wiederholt diese Operation, vereinigt die beiden Chloroformauszüge und gibt zu diesen 10 ml Wasser und 5 ml Bromwasser. Dann schüttelt man kurz, macht ammoniakalisch und schüttelt nochmals. Den rotgefärbten wäßrigen Auszug füllt man in einem 50 ml-Meßkolben mit Wasser auf und mißt sofort seine Extinktion E_x bei 546 mμ gegen Wasser. Der Nickelgehalt errechnet sich aus folgender Gleichung:

$$C_{Ni} = (E_x - E_L)_{546\,\mathrm{m}\mu} \cdot 10{,}75 \cdot \frac{1}{d}\ (\mu\mathrm{g\ Ni/ml}).$$

d = Schichtdicke.

Die Leerwertextinktion E_L wird nach dem Ansetzen frischer Reagenslösungen einmal bestimmt. Sie verändert sich unter den angegebenen Bedingungen nicht.

e) Aluminiumbestimmung. Die nickelfreie, gepufferte Lösung wird zuerst mit 10 ml 8-Oxychinolinlösung, dann mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die beiden Auszüge vereinigt man in einem Meßkolben von 25—50 ml Inhalt und füllt mit Chloroform bis zur Marke auf. Die Extinktion E_x des gelösten Aluminiumoxychinolates mißt man bei 405 mμ gegen reines Chloroform. Der Al-Gehalt der Lösung ergibt sich aus der Gleichung

$$C_{Al} = (E_x - E_L)_{405\,\mathrm{m}\mu} \cdot 5{,}48 \cdot \frac{1}{d}\ (\mu\mathrm{g\ Al/ml}).$$

Wie beim Nickel wird die Leerwertextinktion E_L für jeden Reagenzienansatz einmal bestimmt.

f) Manganbestimmung[6]. Die von Nickel und Aluminium freie Lösung wird mit 10 ml Chloroform und 10 ml Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung versetzt. Nach kurzem Schütteln läßt man die braunviolette Chloroformphase absitzen und in einen Meßkolben fließen. Die wäßrige Phase wird nach Zusatz von 5 ml Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung noch einmal mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die im Meßkolben vereinigten Auszuge füllt man bis zur Marke mit Chloroform auf und mißt die Extinktion E_x der gefärbten Lösung bei 578 mμ gegen reines Chloroform. Man erhält die Mangankonzentration mit Hilfe folgender Gleichung:

$$C_{Mn} = (E_x - E_L)_{578\,\mathrm{m}\mu} \cdot 25{,}32 \cdot \frac{1}{d}\,[\mu\mathrm{g\ Mn/ml}].$$

Für die Leerwertextinktion gilt das beim Nickel und Aluminium Gesagte.

Für unsere Messungen benutzten wir das lichtelektrische Photometer „Eppendorf" der Firma Netheler u. Hinz, Hamburg.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Nickel, Aluminium und Mangan in Rohstählen und Eisenerzen angegeben. Die drei Elemente lassen sich nach Abtrennung störender Kationen mit guter Genauigkeit photometrisch bestimmen. Die Gesamtdauer der Analyse beträgt nach dem Auflösen der Probe 45—60 min.

Wir danken Fräulein Mathilde Kuchtner für experimentelle Mitarbeit und für die Sorgfalt bei der Durchführung der umfangreichen Analysen. Herrn Dr.

Hartleif, Hörder Hüttenunion, und Herrn Chefchemiker Willmer, Bochumer Verein, sei auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von Rohstahlproben gedankt.

Literatur.

[1] Murray, W. M., and S. E. Q. Ashley: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 2 (1938); vgl. diese Z. **118**, 374 (1939/40). — [2] Nielsch, W.: diese Z. **140**, 267 (1953). [3] Specker, H., u. H. Hartkamp: diese Z. **140**, 353 (1953). — [4] Specker, H., u. M. Kuchtner: diese Z. **144**, 25 (1955). — [5] Specker, H., M. Kuchtner u. H. Hartkamp: diese Z. **142**, 166 (1954). — [6] Specker, H., H. Hartkamp u. M. Kuchtner: diese Z. **143**, 425 (1954).

Privatdozent Dr. H. Specker, Dortmund-Aplerbeck, Marsbruchstr. 186.

Aus der analytischen Abteilung der Firma Byk-Gulden Lomberg Chemische Fabrik GmbH., Konstanz a. B.

Über ein neues colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin nebeneinander.

Von

R. Reiss.

(Eingegangen am 26. Januar 1955.)

Seit Auffindung des Noradrenalins neben Adrenalin im Nebennierenmark wurde in den letzten Jahren eine Reihe von Methoden entwickelt, die es gestatten, diese beiden Verbindungen nebeneinander quantitativ zu bestimmen. Eine besondere Bedeutung haben in dieser Richtung die chemischen Verfahren erlangt, da diese gegenüber den pharmakologischen schneller und mit geringerem Material- und Zeitaufwand arbeiten. Die bisherigen chemischen Verfahren beruhen meist auf der Bildung von Adrenochrom bzw. Noradrenochrom durch Oxydation mit Jod, Eisen-(III)-chlorid, Quecksilber(II)-chlorid, Kaliumperoxydisulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumdichromat usw. Als weitere Methoden, die für Adrenalin allein ausgearbeitet und später auch teilweise zur Bestimmung von Noradrenalin herangezogen wurden, seien unter anderem die Arsen-Molybdänmethode von Whitehorn (1935), Azzolinis Diazobenzolsulfonsäuretest, die Ninhydrinmethode sowie die absorptionsspektrographische Bestimmung erwähnt.

Eigene Untersuchungen über Noradrenalin zeigten, daß mit Hilfe einer modifizierten Liebermann-Castiglioni-Reaktion Adrenalin und Noradrenalin ebenfalls nebeneinander quantitativ bestimmt werden können. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß beide Verbindungen bei kurzzeitiger Behandlung mit salpetriger Säure und anschließender

Alkalisierung zu einem roten Farbstoff umgesetzt werden. Über den Reaktionsmechanismus können noch keine endgültigen Aussagen gemacht werden. Es sei hier nur erwähnt, daß Adrenalon die gleiche Farbreaktion gibt, nicht aber Brenzcatechin (rot, bei Verdünnung grün). Chloracetobrenzcatechin (grün), Ephedrin (farblos), Sympatol (farblos) usw. Daß es sich nicht um adrenochromähnliche Verbindungen handeln kann, geht daraus hervor, daß die Farbe im alkalischen Medium sehr beständig ist, während Adrenochrom und Noradrenochrom in diesem Milieu sofort zerstört werden. Außerdem liegt das Absorptionsmaximum von Adrenochrom und Noradrenochrom bei 529 mμ gegenüber 500 mμ bei den vorliegenden Reaktionsprodukten.

Da ein auf der genannten Reaktion beruhendes Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin nebeneinander meines Wissens bisher noch nicht beschrieben worden ist, soll im folgenden die hier entwickelte Arbeitsvorschrift mitgeteilt werden. Durch eingehende Untersuchungen wurden die optimalen Arbeitsbedingungen in bezug auf Reagensmengen, Zeit, usw. festgelegt: es soll hier auf die Wiedergabe der schrittweisen Entwicklung der Methode verzichtet werden.

Methode.

Das Verfahren unterteilt sich in 2 Stufen: einmal werden die beiden Brenzcatechinderivate bei einem p_H-Wert von 1,9, zum anderen bei p_H 1,1 mit Natriumnitrit umgesetzt. Man erhält somit zwei Werte, die bei Kenntnis der Eichkurven ohne weiteres auf den Gehalt an Adrenalin und Noradrenalin im Ausgangsprodukt umgerechnet werden können.

1. Das 20–200 μg Adrenalin + Noradrenalin enthaltende Material wird in einem 25 ml-Meßkolben in 5 ml einer Pufferlösung von p_H 1,9 (Salzsäure-Natriumcitrat) gelöst. Genau 6 min nach erfolgter Zugabe von 1 ml einer 0,5%igen Natriumnitritlösung wird die schwach gelbgrün gefärbte Lösung mit 3 ml einer 30%igen Natronlauge versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach 5 min wird die Farbintensität bei 500 mμ gegen einen Blindwert gemessen, der in gleicher Weise jedoch ohne Zugabe von Natriumnitrit angefertigt wurde.

2. Mit einer zweiten Probe des Ausgangsmaterials wird die gleiche Operation durchgeführt, wobei jedoch im Unterschied zu 1. eine Pufferlösung mit einem p_H-Wert von 1,1 (Salzsäure-Natriumcitrat) zur Anwendung kommt. Desgleichen beträgt die Zeit zwischen Natriumnitrit- und Laugenzugabe nicht wie oben 6 sondern 8 min.

Sollten nicht genügende Mengen Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen, so kann in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, verfahren werden, wobei lediglich, den Verhältnissen entsprechend, statt auf 25 ml nur auf 20, 15 oder 10 ml aufgefüllt wird.

Die eigenen Messungen erfolgten im Elko II der Firma Carl Zeiß unter Verwendung des Filters S49 und der 1 cm-Küvette. Die angegebenen Konzentrationen und Zeiten stellen, wie erwähnt, optimale Arbeitsbedingungen dar und müssen, um reproduzierbare Werte zu erzielen, sehr genau eingehalten werden. Lediglich in

bezug auf Laugenmenge sowie Zeit nach der Laugenzugabe ist eine genaue Einhaltung der Vorschrift nicht unbedingt notwendig, da die Farbintensität von diesen beiden Faktoren weitgehend unabhängig ist.

Die Berechnung der Analysen erfolgt nach den Formeln:

$$c_A = \frac{E_{1,1} \cdot \varepsilon_1 \cdot d_1 - E_{1,9} \cdot \varepsilon_3 \cdot d_3}{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_4 \cdot d_1 \cdot d_4 - \varepsilon_3 \cdot \varepsilon_2 \cdot d_2 \cdot d_3} \text{ und}$$

$$c_N = \frac{E_{1,9} - \varepsilon_2 \cdot c_A \cdot d_2}{\varepsilon_1 \cdot d_1}$$

wobei c_A der Gehalt an Adrenalin in μg je 25 ml; c_N der Gehalt an Noradrenalin in μg je 25 ml; $E_{1,1}$ die Extinktion (Nitritbehandlung bei p_H 1,1); $E_{1,9}$ die Extinktion (Nitritbehandlung bei p_H 1,9); ε_1 der spezielle Extinktionskoeffizient für Noradrenalin (Nitritbehandlung bei p_H 1,9); ε_2 der spezielle Extinktionskoeffizient für Adrenalin (Nitritbehandlung bei p_H 1,9); ε_3 der spezielle Extinktionskoeffizient für Noradrenalin (Nitritbehandlung bei p_H 1,1); ε_4 der spezielle Extinktionskoeffizient für Adrenalin (Nitritbehandlung bei p_H 1,1); d_1, d_2, d_3 und d_4 die entsprechenden Schichtdicken sind.

Die speziellen Extinktionskoeffizienten sind alle auf μg/25 ml bezogen. Die Extinktionen $E_{1,1}$ und $E_{1,9}$ werden durch Abzug des Blindwertes vom Meßwert erhalten.

Bei Anwendung immer der gleichen Küvettenschichtdicke von 1 cm vereinfachen sich die obigen Formeln zu:

$$c_A = \frac{E_{1,1} \cdot \varepsilon_1 - E_{1,9} \cdot \varepsilon_3}{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_4 - \varepsilon_3 \cdot \varepsilon_2} \text{ und}$$

$$c_N = \frac{E_{1,9} - \varepsilon_2 \cdot c_A}{\varepsilon_1}$$

Als spezielle Extinktionskoeffizienten wurden bei Verwendung des Elko II, des Filters S49 sowie der 1 cm-Küvette die folgenden Werte gefunden:

$$\varepsilon_1 = 0{,}00196 \quad (\mu\text{g}/25\text{ ml}),$$
$$\varepsilon_2 = 0{,}00144 \quad (\mu\text{g}/25\text{ ml}),$$
$$\varepsilon_3 = 0{,}000887 \quad (\mu\text{g}/25\text{ ml}),$$
$$\varepsilon_4 = 0{,}000887 \quad (\mu\text{g}/25\text{ ml});$$

d. h. unter anderem, daß durch Nitritbehandlung bei p_H 1,1 die Farbintensität der aus Adrenalin entstandenen Rotfärbung gleich der aus Noradrenalin erhaltenen ist.

Die mit Hilfe der vorstehenden Methode gefundenen Ergebnisse schwanken innerhalb einer Grenze von $\pm 5\%$, wenn die Gesamtmenge an Noradrenalin und Adrenalin 200 μg/25 ml nicht wesentlich überschreitet. Es ist zu erwarten, daß das Verfahren auch zur Bestimmung dieser beiden Hormone in biologischem Material gut geeignet ist, insbesondere wenn es vor der Nitritbehandlung nach einer der bekannten Methoden, z. B. nach v. Euler[1] gereinigt wurde.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein neues colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin nebeneinander beschrieben. Die Methode basiert auf der Bildung einer intensiv roten, beständigen Färbung nach

Behandlung der beiden Hormone mit Natriumnitrit im sauren Medium und anschließender Alkalisierung (modifizierte LIEBERMANN-CASTIGLIONI-Reaktion).

2. Der Chemismus der Reaktion ist noch nicht völlig geklärt. Adrenalon gibt die gleiche Reaktion, nicht aber Ephedrin, Sympatol und andere. Bei der Farbreaktion handelt es sich nicht um die Bildung eines adrenochromähnlichen Reaktionsproduktes.

3. Die entwickelte Methode bietet gegenüber den bisher in der Literatur beschriebenen den Vorteil größerer Spezifität, sowie der Herabsetzung der Erfassungsgrenze auf 0,5 μg/ml. Außerdem ist die zu messende Färbung sehr beständig und somit für colorimetrische Messungen besser geeignet als die durch Oxydation entstehenden Verbindungen Adrenochrom und Noradrenochrom.

4. Es ist zu erwarten, daß sich die Methode auch zur quantitativen Bestimmung der beiden Brenzcatechinderivate in biologischem Material gut eignet.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der vorstehenden Untersuchungen möchte ich hiermit meiner bewährten Assistentin, Fräulein E. OSSWALD, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Literatur.

[1] v. EULER, U. S.: Arch. int. Pharmacodynam. Thérap. **77**, 477 (1948).

Dr. R. REISS, Konstanz, Alemannenstraße 22.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagenzien.

Einen leicht transportierbaren Klein-Quarzspektrographen hat E. LAUTENSCHLAGER[1] entwickelt, um UV-Messungen auch in abgelegenen Gebieten durchführen zu können. Das Gerät, welches über ein Kugelgelenk auf einem normalen Photostativgewinde aufsitzt, ist mit einer Kleinbildkamera fest verbunden. Die Spaltbreite beträgt 30 μ. Das Instrument eignet sich zur Aufnahme von Emissions- und Absorptionsspektren, unter bestimmten Bedingungen auch für quantitative Messungen. Ferner kann der Apparat für photographische Zwecke, z. B. Untersuchung von Emulsionen, Lichtquellen und Filtern verwendet werden. G. DENK.

Aufbau und Wirkungsweise des „Spectranal"-Geräts, das seit einigen Jahren in den USA als Hilfsmittel für die qualitative Analyse propagiert wird, beschreibt B. MCDUFFIE[2]. Das Gerät besteht aus einem einfachen BUNSEN-KIRCHHOFF-Spektroskop, welches mit der Anregungskammer, einem wassergekühlten, mit

[1] Naturwissenschaften **41**, 34—35 (1954). Math.-Naturw. Gymnasium, Basel.
[2] J. chem. Educat. **30**, 454—456 (1953). Emory Univ., Georgia (USA).

2 dünnen Platindrahtelektroden (0,64—0,89 mm Ø) versehenen Becherglas sowie der nicht näher beschriebenen Stromquelle, offenbar einem Transformator mit Regelwiderstand, kombiniert ist. Nach Einfüllen der an Salpetersäure 10%igen Lösung der Probe in die Anregungskammer schaltet man die Stromquelle ein und beobachtet die an den Drahtelektroden auftretende Glimm- bzw. Funkenentladung durch das Spektroskop. Da bei dieser zwischen der kalten Gasflamme und dem heißen Funken einzuordnenden Anregungsart relativ linienarme Spektren entstehen, genügt das einfache Spektroskop zum Nachweis von 53 Elementen. Als Nachweisgrenzen werden folgende angegeben: Na^+ 0,003—0,01 mg/ml, Mg^{2+} 0,01—0,03 mg/ml, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} 0,03—0,1 mg/ml, Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+} 0,1—0,3 mg/ml, Al^{3+}, Cr^{3+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} und Pb^{2+} 0,3—1,0 mg/ml, Bi^{3+}, Co^{2+} Fe^{3+} und Ni^{2+} 1,0—3,0 mg/ml, K^+, Sn^{4+} 3,0—10,0 mg/ml.

Metallische Proben, die sich in Drahtform bringen lassen, braucht man nicht zu lösen, sondern kann sie direkt untersuchen. Man ersetzt in solchem Fall die eine der aus Platin bestehenden Drahtelektroden durch die Probe und beobachtet die an ihr auftretenden Erscheinungen; als Füllung der Anregungskammer dient dann 10—15%ige Salpetersäure.

Ob sich das „Spectranal"-Verfahren, das auf grundsätzlich Bekanntem aufbaut, gegenüber der hochentwickelten Spektrographie durchzusetzen vermag, wird die Zukunft lehren. W. Schuhknecht.

Ein direktanzeigendes Flammenphotometer für die Bestimmung von Natrium und Kalium in biologischen Flüssigkeiten beschreiben E. R. Holiday und J. R. K. Preedy[1]. Die Konstruktion des Gerätes ist der anderer, einfacher Flammenphotometer vergleichbar. Als Lichtquelle dient ein mit Stadtgas gespeister Méker-Brenner, die Abtrennung der Spektrallinien erfolgt durch Interferenzfilter oder Filterkombinationen. Als Strahlungsempfänger wird eine Elektronenvervielfacherröhre RCA 931 A verwendet, deren relativ geringe Empfindlichkeit im Bereich um 766 mμ durch geeignete elektrische Schaltelemente erhöht wird. Die Untersuchung der verwendeten Filter ergibt, daß das Na-Interferenzfilter bei der Zerstaubung von Lösungen mit 500 mg Ca/l bzw. 500 mg K/l eine geringe Durchlässigkeit für Calcium bei 554 mμ und 624 mμ (entsprechend einem Na-Gehalt von 0,02%) aufweist, während die schwache K-Emission bei 394 mμ durch ein Wratten-Filter Nr. 16 ausgeschaltet werden kann. Die Kombination eines K-Interferenzfilters mit dem Wratten-Filter Nr. 88A verhindert Störeinflüsse durch Natrium und Calcium in Mengen bis zu 500 mg/l. Eine gegenseitige Beeinflussung der Na- und K-Emission ist bei der Analyse von 1:300 bis 1:1000 mit Wasser verdünnter Urinproben nicht festzustellen. Bei geringeren Verdünnungen werden die Alkaliwerte zu tief gefunden. Die Natriumbestimmung in 1:100 verdünnten Seren wird durch Kalium nicht gestört, jedoch werden bei der K-Bestimmung um etwa 13% zu hohe Werte gefunden, die rechnerisch korrigiert werden müssen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen beträgt etwa ± 0,6% des Alkaligehaltes. Ihre Richtigkeit wird durch Vergleich mit den Ergebnissen chemischer Bestimmungen sowie durch das Wiederfinden gemessener Alkalizusätze bestätigt. H. Zettler.

Ein Spektralphotometer mit sofortiger Kathodenstrahlanzeige bespricht R. C. Beitz[2]. Das Gerät eignet sich zur Erzeugung und Darstellung von Emissions-, Absorptions- und Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich von 400—700 mμ. Die Spektren können sofort auf einem Schirm mit linearen Koordinaten (Abszisse: Wellenlänge, Ordinate: Durchlässigkeit 0—100%) entweder visuell ausgewertet oder photographisch registriert werden. Es besteht die Möglichkeit, ein beliebig

[1] Biochemic. J. **55**, 214—220 (1953). Medical Unit. London Hospital, E.1.

[2] J. opt. Soc. America **43**, 773—776 (1953). Amer. Opt. Company, Buffalo, NY.

wählbares Drittel der Wellenlängen- und Durchlässigkeitsskala durch Erhöhung der Verstärkerwirkung am Kathodenstrahlrohr auf die Gesamtskala auszudehnen. Die Anzeigegenauigkeit beträgt 1% der Gesamtskala. Von Interesse ist die Anwendbarkeit des Gerätes auf spektralphotometrische Untersuchungen schnell verlaufender Vorgänge (Explosionen, Verbrennungsvorgänge, Phosphorescenzerscheinungen usw.). – Es handelt sich um eine der im Prinzip bekannten Kombinationen von Lichtquelle, Prismenspektrometer, Photomultiplier und Kathodenstrahlerzeuger. Im Spektrometerstrahlengang befindet sich ein Graufilter ungleichmäßiger Durchlässigkeit (Glasplatte mit Metallschichten unterschiedlicher Dicke), welches die spektrale Energieverteilung der Lichtquelle und das energieungleiche Spektrum unter Berücksichtigung der nichtlinearen Photomultipliercharakteristik so nivelliert, daß das Potential am Multiplierausgang für alle Wellenlängen konstant ist, wenn sich kein absorbierendes Medium im Strahlengang befindet. Das Abtasten des Spektralbereiches erfolgt mit einem elektromagnetisch angetriebenen, vibrierenden Spiegel (Abtastgeschwindigkeit: 60 Spektren sec, Abtastzeit: etwa 1/180 sec je Spektrum). Das spektrale Auflösungsvermögen des Gerätes ist unterschiedlich für verschiedene Wellenlängen, im Mittel beträgt es für Emissions- und Absorptionsmessungen 6 mμ, für Reflexionsmessungen 20 mμ. Mit einer vom üblichen Oscillatorprinzip abweichenden Entzerrschaltung gelingt es, die nichtlineare Dispersion des Glasprismas auf elektrischem Wege so auszugleichen, daß das Spektrum in linearen Koordinaten auf dem Schirmbild erscheint. — Photographien eines Didymabsorptionsspektrums und des Emissionsspektrums einer Blitzlichtlampe verdeutlichen die Leistungsfähigkeit des Gerätes. Die Arbeit enthält ferner eine eingehende Beschreibung des Zusatzgerätes für Reflexionsmessungen. H. Zettler.

Eine schnelle graphische Auswertungsmethode für spektrophotometrische Analysen von 2- oder 3-Komponentensystemen entwickeln R. C. Hirt, F. T. King und R. G. Schmitt[1]. Mißt man in einem Zweikomponentensystem die optischen Dichten A' und A'' bei 2 Wellenlängen λ' und λ'', so gilt, wenn das Beersche Gesetz erfüllt ist $\frac{A'}{A''} = \frac{a_1' x + a_2' y}{a_1'' x + a_2'' y}$. Darin bedeuten a_1 und a_2 die spezifischen Extinktionen (Extinktionskoeffizienten) der beiden Stoffe und x und y ihre relativen Konzentrationen [$x = c_1/(c_1 + c_2)$; $y = c_2/(c_1 + c_2)$] (c sind die absoluten Konzentrationen). — Die Absorptionskurven der beiden reinen Substanzen können sich in einem Punkte, dem sogenannten Iso-Absorptionspunkt, schneiden. Für diesen Punkt ist $x + y = 1$; die obige Gleichung vereinfacht sich dann in $\frac{A'}{A''} = \frac{a_1' x + a_2' y}{a''}$; trägt man also das Verhältnis der gemessenen optischen Dichten gegen x oder y auf, so erhält man eine Gerade, deren Enden durch die Werte a_1'/a'' und a_2'/a'' gegeben sind. Man mißt im Iso-Absorptionspunkt und bei einer anderen Wellenlänge, bei welcher die beiden Stoffe große Unterschiede in der Extinktion zeigen. Die Brauchbarkeit des Verfahrens wird an den Gemischen *p- und o-Nitrophenol* sowie *Nitrobenzol und Anilin* gezeigt. — Ist kein Iso-Absorptionspunkt vorhanden, so muß zusätzlich die Eichkurve aus verschiedenen Mischungsverhältnissen der beiden Komponenten aufgestellt werden. Ähnlich, wenn auch langsamer und etwas schwieriger, kann die Auswertung an einem 3-Komponentensystem (z. B. Trimethylolmelamin, Melamin und Ammelin) in 0,1 n. HCl vorgenommen werden. Synthetische Mischungen aus Anilin und Nitrobenzol sowie von den letztgenannten Stoffen zeigten gute Übereinstimmung mit den Sollwerten. Nähere Einzelheiten entnehme man den Originaldiagrammen. H. Pohl.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1270–1273 (1954). Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA).

Eine theoretische Abhandlung über spektrophotometrische Titrationen von zweiwertigen Kationen mit Komplexon III und metallspezifischen Indicatoren bringen J. M. H. Fortuin, P. Karsten und H. L. Kies[1]. Es wird eine Ableitung gebracht, die beweist, daß ein scharfer Endpunkt bei der spektrophotometrischen Titration erreicht wird, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind: Die komplexbildende Konstante (K_c) der Titrierflüssigkeit Komplexon III muß größer sein als die komplexbildende Konstante (K_i) des Indicators. Der Logarithmus von $K_c : K_i$ soll mindestens 4 sein. Die Stabilitätskonstante des Metallindicators soll möglichst groß sein, z. B. 10^4—10^5; dies wird erreicht, indem man bei einem hohen p_H-Wert arbeitet. Die Totalkonzentration des Indicators soll niedrig, die Totalmetall-Ionenkonzentration so groß wie möglich sein. H. Pohl.

Die Berichtigung nichtlinearer Eichkurven von alkalischer Kaliumchromat- und p-Nitrophenolat-Lösung behandelt H. Goldenberg[2]. Die Messungen der Lösungen wurden am Beckman-Spektrophotometer (Modell DU) bei 400 mμ in 10 mm-Kuvetten, im Coleman-Spektrophotometer (Modell 6 B) bei 400—440 mμ sowie in mehreren Klett-Summerson-Colorimetern mit Filtern Nr. 42 durchgeführt. Die Eichkurven am Beckman waren völlig gradlinig, während die Kurven an den anderen Geräten mehr oder minder gekrümmt waren. Es wird eine Berechnung gezeigt, wie man für die letztgenannten Geräte geradlinige Kurven erhalten kann, indem man den Quotienten der Absorption Konzentration gegen die Absorption aufträgt. Folgende Formel erlaubt auch eine direkte Berechnung der unbekannten Konzentration ohne Benutzung einer Eichkurve: $C = A/(K - A) \times 1/m$. Die Konstanten K und m kann man aus folgenden Beziehungen durch Messungen der Absorptionen A_1 und A_2 von 2 bekannten Konzentrationen C_1 und C_2 ableiten.

$$k = (c_2 - c_1)/c_1 \cdot c_2 \times (A_1 \cdot A_2)/(A_2 - A_1)\,; \quad m = \left(\frac{A_1}{C_1} - \frac{A_2}{C_2}\right) \Big/ (A_2 - A_1); \quad K = k / m.$$

Man erhält dann im Falle der Kaliumchromatlösung für 400 mμ im Coleman- und bei Filter 42 im Klett-Colorimeter gradlinige Kurven, während für die p-Nitrophenolatlösung im Colemangerät nur bei 440 mμ eine Gerade erhalten wurde. Diese Methode läßt sich auch mit Erfolg auf Lösungen anwenden, die Absorptionen bei anderen Wellenlängen zeigen (z. B. Fe(II)-Phenanthrolin). Ferner ist sie geeignet, gradlinige Beziehungen von Proteinabsorptionen bei der Behandlung von Enzymsubstraten abzuleiten. H. Pohl.

Ein Brikettierungsverfahren zur Herstellung von Präparaten für die Röntgenfluorescenzspektroskopie beschreiben I. Adler und J. M. Axelrod[3]. *Arbeitsvorschrift.* 0,5 g des Untersuchungsmaterials, das < 200 mesh Korngröße besitzen soll, wird innig mit 0,5 g Al-Pulver mit < 270 mesh Korngröße vermischt. Das Vermischen geschieht in der Weise, daß das Gemisch aus Al-Pulver und Probe unter Äther verrieben wird, wobei genügend Äther zugefügt wird, daß ein dünner Schlamm entsteht, der bis zum Verdunsten des Äthers verrieben wird. Das Verfahren wird zur Erzielung möglichst guter Mischung 3—4mal wiederholt. Sodann wird das Gemisch in die Matrize von 25 mm ⌀ einer Pastillenpresse eingefüllt und unter etwa 2000 at Druck zu einer Pastille von etwa $1^1/_4$ mm Dicke gepreßt. Die Pastille ist mechanisch widerstandsfähig und läßt sich bequem handhaben. Das Verfahren wird an MoO_3- und Nb_2O_5-Proben belegt. F. Weigel.

Eine ausführliche Beschreibung der wissenschaftlichen und praktischen Voraussetzungen für die Anwendung der Mikrowellenspektroskopie in der chemischen

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 356—372 (1954). Techn. Univ. Delft.
[2] Analyt. Chemistry **26**, 690—693 (1954). Hillside Hospital, Glen Oaks, N.Y.
[3] Analyt. Chemistry **26**, 931—932 (1954). Geolog. Survey, Washington D.C.

Analyse gibt M. T. Sardiña[1]. (Mikrowellen sind solche von $X = 10^{-1}$ bis 10^{+1} cm, also noch jenseits vom Ultrarot.) Besonders wird hervorgehoben, daß nur außerordentlich kleine Substanzmengen, die zudem weiter verwendet werden können, nötig sind, und daß speziell in der Isotopenforschung nicht nur das Isotop genau erkannt, sondern auch sein Platz innerhalb eines Moleküls bestimmt werden kann. Grundvoraussetzung für die Anwendung der Mikrowellenspektroskopie ist der Gaszustand der Substanz, also mindestens ein Stoff mit einem Gasdruck von 10^{-2} mm Hg bei Zimmertemperatur. Irmgard Schweitzer.

Die Empfindlichkeit von Trübungsmessungen kann man nach H. Gerbstädt[2] steigern, wenn man sämtliches Streulicht ausschaltet. Dies kann bei nephelometrischen Messungen sehr leicht erreicht werden, wenn man eine punktförmige Lichtquelle und eine *kugelförmige Küvette* verwendet. Letztere wirkt im gefüllten Zustand als Sammellinse und bildet die punktförmige Lichtquelle ab. Genau in die Abbildungsebene legt man eine Blende, die nur die Lichtquellenabbildung durchläßt. So erreicht man, daß alles Streulicht auf die Blende fällt und nicht photometrisch mitgemessen wird. Das Verfahren wurde bei Hämolysemessungen erprobt und ergibt bei geringerem Substanzbedarf gegenüber Planküvetten noch eine Empfindlichkeitssteigerung um das dreißigfache. K. Brodersen.

Eine einfache Refraktometerzelle, die für die Untersuchung von korrodierenden Flüssigkeiten geeignet ist, beschreiben W. G. Young und J. M. Rule[3]. Die Zelle gestattet die Bestimmung von Brechungsindices in den Bereichen von 1,30—1,48. und 1,54—1,70. Im Zwischenbereich stört das verwendete Glas. Auf das eine Ende eines 50 × 25 mm Mikroskopobjektträgers kittet man mit Wasserglas ein 25 · 25 mm Deckgläschen, das man in der Mitte mit einer Bohrung vom Durchmesser 15 mm versehen hat und welches etwa 0,1 mm dick ist. Die zu untersuchende Substanz (2 Tropfen) bringt man in dieses Loch, bedeckt mit einem normalen Deckgläschen und bestimmt den Brechungsindex wie üblich. Die Befestigung der Zelle auf dem Refraktometer geschieht mit 1-Bromnaphthalin ebenso wie die Befestigung eines Eichprismas. K. Brodersen.

Zwei vollautomatische massenspektrometrische Analysenverfahren beschreiben B. F. Dudenbostel jr. und W. Priestley jr.[4]. Es sind dies der Spectro-Sadic der Consolidated Engineering Co. in Pasadena und die Gemeinschaftsentwicklung der Atlantic Refining Co. und der Consolidated Engineering Co. — Bis zu 40 vorher festgelegte Analysenpeaks gestatten im Bereich m/e 12—122 bis 40—150 während einer 8stündigen Betriebszeit die Ausführung von 30 Gasanalysen mit je 20 Komponenten bei einem Aufwand von 11 Arbeitsstunden. Die Ionenbeschleunigungsspannung wird durch eine Kondensatorentladung gesteuert, der Einfluß einer etwaigen Magnetstromänderung automatisch ausgeglichen. Jeder einzelnen Peakstrommessung geht eine automatische Nullpunkteinstellung des Verstärkers und des Zahlenwertumsetzers voraus. Die Analysenergebnisse können auf einer IBM-Lochkarte oder durch einen elektrischen Zahlendrucker festgehalten werden. Durch die Benutzung einer inversen Matrix kann die Ausrechnung erheblich beschleunigt werden. Das Ergebnis ist nach etwa 4 min nach der Abtastung des Ionenstrahls

[1] Inform. Quím. analít. 8, 54–63 (1954). Inst. de Optica „Daza de Valdès" Madrid (Spanien).

[2] Z. Biol. **107**, 47—50 (1954). Physiol. Inst., Univ. Leipzig.

[3] Analyt. Chemistry **26**, 1393—1394 (1954). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 1275–1278 (1954). Standard Oil Development Co., Linden, N. J. (USA).

fertig ausgerechnet. Bis jetzt sind bei der Consolidated, der Socony-Vacuum und der Esso insgesamt 3 Spectro-Sadic-Geräte in Betrieb. Über die Anzahl der Atlantic-Geräte, die sich von dem Spectro-Sadic durch eine andersartige Methode der Peakhöhenmessung, Berechnung und Aufzeichnung unterscheiden, sind keine Angaben gemacht. J. Rasch.

Polarographie. C. A. Streuli und W. D. Cooke[1] haben in Fortsetzung früherer polarographischer *Messungen an der ruhenden großflächigen Quecksilberelektrode*[2] die Versuche auch auf organische Verbindungen ausgedehnt und beobachtet, daß auch bei diesen die von der oscillographischen Polarographie her bekannten Stromspannungskurven mit Spitzen statt mit Stufen erhalten werden, wobei die Halbspitzenpotentiale auf 10 mV und die relativen Spitzenhöhen innerhalb 7% reproduzierbar sind. — Es wird eine 15 ml-Zelle verwendet, in der die Lösung mittels einer Glasfritte am Boden in 15—30 sec vom Sauerstoff befreit werden kann (Stickstoff oder Wasserstoff), in die außerdem bei bereits angelegtem Potential durch einen Seitenarm Quecksilber (3 ml) zugefügt wird und die über eine sehr dichte Glasfritte und Brücke mit einer Kalomelelektrode verbunden ist. Mit einer Spannungsänderung von 400 mV je min wird dann polarographiert. — Die beobachteten Halbspitzenpotentiale sprechen zum Teil für gegenüber der Tropfelektrode veränderte Elektrodenreaktionen, da sie nicht nur in der Lage sondern auch in der Zahl bei beiden Verfahren variieren. Nachteilig macht sich bemerkbar, daß die Wasserstoffentwicklung in fast allen Leitsalzlösungen 200—300 mV früher als bei der Tropfelektrode einsetzt, wodurch die Bestimmung einer ganzen Reihe funktioneller Gruppen unmöglich wird. Die Spitzenhöhe zeigt im übrigen die erwarteten Abhängigkeiten, die aber infolge der großeren Empfindlichkeit meist ausgeprägter sind als an der Tropfelektrode. Auch die Nachweisgrenze liegt tiefer: Noch 0,2 μg Nitrobenzol je ml sind bestimmbar. Bei Konzentrationen von $2 \cdot 10^{-6}$ bis etwa $5 \cdot 10^{-5}$ m ist die Spitzenhöhe der Konzentration linear proportional *(Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol, Benzophenon, Benzil, Azobenzol, 1.6-Anthrachinondisulfonat, Hydrazobenzol und Cystin)*. Bei Oberflächenadsorption *(Azobenzol)* kann die Spitzenhöhe der Geschwindigkeit des Spannungsdurchlaufs direkt proportional sein statt mit deren Quadratwurzel zu wachsen. Anodische Oxydationen können ebenfalls zur Analyse nach diesem Verfahren herangezogen werden. Die Polarographie mit zu positiveren Werten ansteigender Spannung gestattet Rückschlüsse auf die Reversibilität der Elektrodenreaktionen. Bei Rühren des Quecksilbers verschwinden die Spitzen.

Die Methode kann auch vorteilhaft zur Bestimmung von *m-Dinitrobenzol* neben der 20fachen Menge Nitrobenzol in Pufferlösung von p_H 3 verwendet werden. Man erhält innerhalb 5% genaue Ergebnisse.

Die veränderte Lage der Halbspitzenpotentiale gegenüber den üblichen Halbstufenpotentialen haben C. A. Streuli und W. D. Cooke[3] zur polarographischen *Bestimmung des γ-Isomeren von Hexachlorcyclohexan* (γ-HCH) in Gegenwart höher chlorierter Cyclohexane ausgenutzt, deren Gehalt in der üblichen Polarographie stört. Die Anwendung der ruhenden, großflächigen Quecksilberelektrode liefert durch Hepta- und Octachlorcyclohexan unbeeinflußte Spitzen für γ-HCH, wenn in 20%igem Äthanol mit 1% Kaliumchlorid polarographiert wird (zwei Spitzen bei den Halbspitzenpotentialen $-0{,}83$ und $-1{,}40$ V). Das α-Isomere ist durch eine schwache Spitze bei $-1{,}0$ V charakterisiert, Heptachlorcyclohexan durch ein

[1] Analyt. Chemistry **26**, 963—970 (1954). Cornell Univ., Ithaka, N. Y. (USA).

[2] Streuli, C. A., and W. D. Cooke: Analyt. Chemistry **25**, 1691 (1953); vgl. diese Z. **144**, 1945 (1955).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 970—972 (1954).

Halbspitzenpotential von - 0,1 V. Eine zweite Spitze und die des Oktaderivates werden durch die Wasserstoffentwicklung verdeckt. – Zur Analyse wird die Probe in heißem Alkohol gelöst, abgekühlt und auf einen Alkoholgehalt von 20% verdünnt. Nach Zusatz von 1% Kaliumchlorid wird 10 min bei - 0,2 V mit Stickstoff durchlüftet, der durch 20%igen Alkohol vorgesättigt ist. Bis - 1,4 V wird dann mit 200 mV Spannungsänderung je Minute polarographiert. Die Höhe bei - 1,0 V wird gegen den Grundstrom gemessen und mit der Eichkurve verglichen. Bei Lindanproben (99,9% γ-HCH) ist die Spitzenhöhe, die hier mehr einer Stufe gleicht, zwischen 1 und 25 μg je ml der Konzentration innerhalb 5% linear proportional. Bei höheren Konzentrationen wird die Spitzenhöhe relativ zu groß.

G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky[1] haben in einer eingehenden systematischen Untersuchung an der Quecksilbertropfelektrode unter den in der Polarographie üblichen Bedingungen die Zuverlässigkeit geprüft, mit der die *Zahl n von Elektronen* ermittelt werden kann, die vor allem mit der irreversiblen Reduktion eines Depolarisators verknüpft ist. Sie nennen dieses Verfahren eine *Mikrocoulometrie*. — Es werden 3 verschiedene Verfahren angewendet: Zunächst läßt sich unter Berücksichtigung des Faraday-Gesetzes und der Ilkovič-Gleichung in guter Annäherung ableiten, daß

$$n = \frac{M \cdot t}{F} \cdot \frac{i_o + i_t}{i_o - i_t} \cdot \frac{i_o}{2 \cdot V \cdot C}$$

(i_o ist die zu Beginn, i_t die nach t sec polarographisch gemessene Diffusionsstromstärke in μA; V in ml und C in μg je ml, M das Molekulargewicht der Substanz). Dies Verfahren wird als „arithmetische Näherungsmethode" bezeichnet. – Zum andern kann mit $n = (M \cdot X)/(F \cdot W)$ X als Zahl der zur elektrolytischen Reduktion von W g Substanz benötigten Coulombs durch Integration des Stromverlaufs über eine gewisse Zeit bestimmt und W aus 2 Polarogrammen vor und nach der Elektrolyse ermittelt werden. Das Verfahren wird als „Integrationsmethode" bezeichnet. Als dritte „graphische Methode" wird eine graphische Auswertung der log i_t — t-Kurve vorgenommen. — Bei allen Verfahren werden mit der Dauer der Elektrolyse zum Teil sogar sehr beträchtlich zu große Werte erhalten, was auf eine anodische Reoxydation des Reduktionsprodukts schließen läßt. Am zuverlässigsten ist die Integrationsmethode, doch führen auch Messungen nach der arithmetischen Näherungsmethode zu guten Resultaten, notfalls bei nur sehr kurzzeitiger Elektrolyse. Die graphische Methode zeigt die stärksten Abweichungen. Zur n-Bestimmung vorteilhaft sind höhere Depolarisatorkonzentrationen (bis zu 1000 μg/ml), da sich dann Grundstrom und Diffusion des reduzierten Produkts zur Anode relativ wenig bemerkbar machen. Vorteilhaft ist ferner eine gesonderte Anode, am besten Silber (oder mit etwas Trichloräthylen bedecktes Quecksilber) und Elektrolyse bei einem Potential in nächster Nachbarschaft des Halbstufenpotentials und bei dem gleichzeitig volle Diffusionsstromhöhe erreicht ist (etwa 0,2 V von $E_{1/2}$ entfernt).

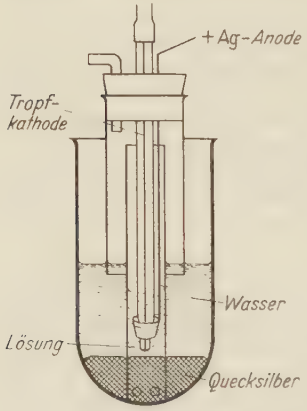


Abb. 1. Mikrozelle nach Reynolds und Shalgosky.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) 10, 386–399 (1954). Chem. Inspect., Min. Supply, London.

Verwendet wird die in Abb. 1 wiedergegebene Mikrozelle für 0,2—0,5 ml mit ausgezogener Tropfcapillare (3—4 sec Tropfzeit in n Kaliumchloridlösung) und umwickeltem, breitgeschlagenem Silberdraht als Anode. — Die Reduktion von Cd^{II} bzw. Pb^{II} in Salzsäure und von Chromat in m Natronlauge werden eingehend, die Reduktion von Cu^{II} und Ni^{II} in 5 m Calciumchloridlösung und die von Co^{II} und p-Nitroanilin in 0,1 n Kaliumchloridlösung nur kurz erörtert. Ist die Reduktion irreversibel und ist das Reduktionsprodukt nicht weiter reaktionsfähig, so gelingt die *n*-Bestimmung einwandfrei. K. Cruse.

Coulometrie. Als Ergänzung zur zusammenfassenden Übersicht von P. S. Tutundžić[1] weist R. Gauguin[2] auf die *Vorteile der coulometrischen Titration* hin, wie sie — bei konstanter Stromstärke ausgeführt — mit Hilfssystemen [Ce^{III} / Ce^{IV}; Fe^{II} / Fe^{III}; J^- / J_2; Br^- / Br_2; Cl^- / Cl_2] möglich sind. Ausgehend von der Tatsache, daß die erzielbare Genauigkeit eine Frage der Äquivalenzpunktsanzeige ist, wird auch die Verwendbarkeit der Konduktometrie, der Spektralphotometrie und amperometrischer Titrationen als Indicator geprüft und festgestellt, daß die konduktometrische Äquivalenzpunktsbestimmung vor allem zufolge der unvermeidlichen Diffusion von Elektrolyt aus der Elektrolytbrücke zur Hilfselektrode nicht sehr genau sein kann (Prüfung mit $3 \cdot 10^{-3}$ n Borsäurelösung: 2—4% Fehler bei Titration mit 40 Milliamp.). Die spektralphotometrische Äquivalenzpunktsbestimmung bei Eisentitrationen [Bestimmung des Cer(IV)-Überschusses bei 400 mμ] hingegen gelingt bei rund 60 μg Eisen(II) in 10^{-3} n Lösung auf 1—2%; 11 μg werden noch auf 5% reproduzierbar erfaßt. — Wird keine extreme Genauigkeit gefordert, so ist das letzte Verfahren also das bessere. Natürlich hängt die erzielbare Genauigkeit auch vom Farbgrad ab. Wird die Abnahme der Fe^{II}-Ionenfärbung verfolgt (o-Phenanthrolin), so ist die Empfindlichkeit 5—10mal so groß, doch treten dann Nebenreaktionen auf, die für die Genauigkeit der Titration sehr nachteilig sind. — Die amperometrische Bestimmung des Äquivalenzpunkts an Platinelektroden bei Titration von Dichromat mit elektrolytisch reduzierten Eisen(III)-Ionen besitzt größte Empfindlichkeit. Die Analyse von 17 μg Cr in 10^{-6} n Lösung ist auf 1% reduzierbar. Allerdings weichen die Ergebnisse von der Theorie bis zu 20% ab (Dichromatreduktion im Lauf der Verdünnung). — Es wird auch auf die automatische coulometrische Titration mit amperometrischer Äquivalenzpunktsanzeige hingewiesen. K. Cruse.

W. N. Carson jr.[3] beschreibt einen *automatischen Titrationsapparat für coulometrische Analysen*. Die Reagentien werden in geeigneten Elektrolysezellen durch einen konstanten Strom erzeugt, der von 1—20 mA variiert werden kann. Dies entspricht der Umsetzung von 10^{-9} bis $2 \cdot 10^{-7}$ Äquiv. je Sekunde. Das Titrationsende wird durch einen modifizierten p_H-Messer angezeigt. Der Apparat besteht aus drei Hauptteilen: dem Netzanschluß, dem Kontrollteil und der Titrationseinrichtung. Der Netzanschluß besteht aus einer Apparatur zur Lieferung konstanten Stroms[4], aus dem p_H-Meter, dem Auslöser und einer elektrischen Stoppuhr. Der Kontroller hat folgende Aufgaben: Er verhindert, daß die Reaktion vor Erreichen der gewünschten Temperatur einsetzt; er hält die Temperatur konstant, kontrolliert die Elektrolyse und die Titration, mißt die Zeit bis zum Titrationsende, schaltet das Titriergerät ab, so daß weitere Titration der Probe unmöglich ist, er

[1] Anal. chim. Acta (Amsterd.) **8**, 168 (1953); vgl. diese Z. **141**, 448 (1954).

[2] Chim. analytique **36**, 92—97 (1954). École Supér. Phys. Chim., Paris.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 226—230 (1953). General Electric Co., Richland, Wash.

[4] Carson jr., W. N.: Analyt. Chemistry **22**, 1565 (1950); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

schaltet ein Lichtsigual ein, das das Titrationsende anzeigt und reguliert die Heizgeschwindigkeit und die Umdrehungszahl des Rührers. Das Titrationsgerät besteht aus dem Rührer, einem Generatorelektroden- und einem Indicatorelektrodensystem, einer Heizvorrichtung, eventuell Gaszuleitung usw. Die Einzeleinrichtung hängt hier sehr von der Art der durchzuführenden Bestimmung ab. Die gesamte Apparatur ist in der Originalarbeit an Hand von Schaltskizzen ausführlich beschrieben. A. Kurtenacker.

Eine Apparatur zur differential-photometrischen Endpunktsbestimmung bei coulometrischen Titrationen geben E. N. Wise, P. W. Gilles und Ch. A. Reynolds jr.[1] an. Der Lichtstrahl einer Wolframlampe wird durch ein Prisma in 2 Strahlengänge geteilt; der eine fällt durch die zu titrierende Lösung, der andere durch eine Lösung, die den verwendeten Indicator in der gleichen Konzentration in seiner sauren bzw. alkalischen Form enthält. Durch die großen Farbunterschiede beim Übergang vom alkalischen zum sauren Gebiet und umgekehrt, läßt sich mit Hilfe einer Differenzschaltung (Abb. im Orig.) der Endpunkt der Titration sehr genau bestimmen. Die Studien wurden mit Thymolblau, m-Kresolpurpur, Bromthymolblau und Bromkresolpurpur erfolgreich durchgeführt. H. Pohl.

Der Mangel an Coulometern, mit denen Strommengen unter 10 Coulomb mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden können, hat V. B. Ehlers und J. W. Sease[2] veranlaßt, ein *„coulometrisches Coulometer"* zu bauen, mit dem selbst 0,01 Coulomb noch mit einer Genauigkeit von 0,1% erfaßt werden. Im Prinzip ist die Arbeitsweise mit dem in allen Einzelheiten genau beschriebenen Gerät die folgende. Ein bei konstanter Spannung aufgewendeter Strom durchfließt das Coulometer, das eine Platinkathode und eine Kupferanode in Kupfersulfatlösung enthält. Das abgeschiedene Kupfer wird anschließend durch Elektrolyse mit konstantem Strom (Platinelektrode mit Kupferbelag als Anode) wieder aufgelöst und die Potentialänderung am Ende der Auflösung als Endpunktsanzeige verwendet. Die gleichzeitige Zeitmessung liefert dann die Strommenge. In über 60 Versuchen konnte gezeigt werden, daß diese coulometrische Strommessung im Bereich von 0,015–75 Coulombs stets 99,7 ± 0,1% der zur Abscheidung aufgewendeten Strommenge wieder erfaßt. Als Platinelektrode dient ein stets völlig eingetauchter Platindraht mit 0,65–200 mm² Oberfläche. Die Kupferanode wird zweckmäßig zuvor 24 Std mit 5 mA elektrolytisch verkupfert. Als Elektrolyt wird eine Lösung verwendet, die 150 g Kupfersulfatpentahydrat, 28 ml konz. Schwefelsäure, 50 ml reinen 95%igen Alkohol, 50 g Natriumtartratdihydrat und 1 g Hydrazinsulfat im Liter enthält. Verdunstungsverluste sollen mit Alkohol ergänzt werden. Anzeichen hierfür ist die Abscheidung weißer Kristalle, die fehlerhafte Messungen verursachen. — Als Stromgenerator dient ein Gerät nach C. N. Reilley, R. N. Adams und N. H. Furman[3], das in vieler Hinsicht verbessert ist. Die Stromdichte darf nicht über 1 mA/mm² und die Zelle passierende Strommenge nicht über 1,2 Coulomb/mm² betragen. Der Potentialsprung am Ende der Auflösung liegt dann bei über 2 V und wird über ein geeignetes Relais („tripper"), das bei 1,2 V anspricht, zur automatischen Stromabschaltung verwendet. Die Kupferauflösung wird am besten innerhalb 1 Std nach der Abscheidung vorgenommen. Die Temperatur muß zwischen 10 und 20° C liegen.

Über coulometrische Titrationen mit außerhalb der Meßlösung elektrolytisch erzeugtem Halogen (Chlor, Brom und Jod) berichten J. N. Pitts jr., D. D. de Ford,

[1] Analyt. Chemistry **26**, 779—780 (1954). Univ. Lawrence, Kans. (USA).
[2] Analyt. Chemistry **26**, 513—516 (1954). Wesleyan Univ., Middletown, Conn.
[3] Analyt. Chemistry **24**, 1044 (1952); vgl. diese Z. **138**, 372 (1953).

T. W. Martin und E. A. Schmall[1]. In Abänderung der früher beschriebenen doppelarmigen Generatorzelle[2] wird eine einarmige Zelle beschrieben, die aus einem 1 mm-Capillarhahn konstruiert ist, deren Aufbau und Funktion aus Abb. 1 erkennbar ist und die 0,3 ml faßt. Als Stromversorger bis 200 mA wurde auf die von C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman[3] beschriebene Apparatur verwendet. Bei höheren Stromstärken bis zu 600 mA wurde die Stromstärke durch einen hohen Widerstand geregelt, an dessen Spannungsabfall die Konstanz der Stromstärke kontrolliert wurde. Chlor wird aus 1—2 m Salzsäure, Brom aus 0,2 m Kaliumbromidlösung in m Schwefelsäure und Jod aus 0,3 m Kaliumjodidlösung entwickelt, die 0,1 Mol Borsäure und 0,5 Mol Natriumsulfat im Liter enthält (p_H 5,7). Die Fließgeschwindigkeit der Lösungen durch die Generatorzelle betrug stets 0,1 ml/sec. Die Endpunktsanzeige erfolgt potentiometrisch. Versuche mit Arsenit bewiesen eine 100%ige Stromausbeute an Halogen und einen analytischen Fehler von maximal 0,1%, im Mittel jedoch unter 0,05% bei Bestimmung von 1 mVal mit 200 bis 600 mA. Bei Jodentwicklung wird 200 mA als Maximalstromstärke verwendet.

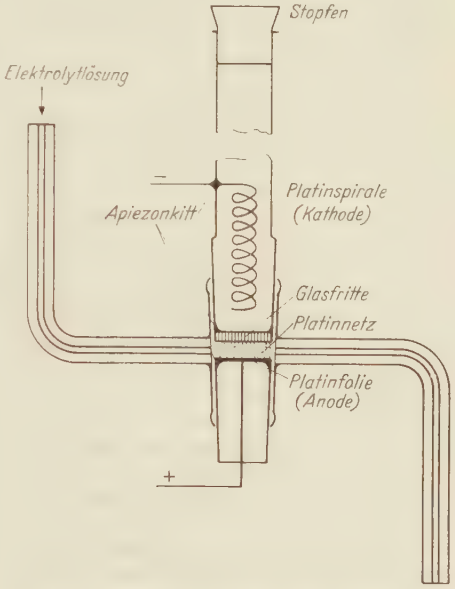


Abb. 1. Generatorzelle nach Pitts u. Mitarb.

Über die automatische coulometrische Titration von Säuren mit dem unten beschriebenen[4] Beckman-K-Autotitrator berichtet J. J. Lingane[5]. Als Generatorzelle dient die Kette Pt | Lösung AgCl,Ag, die ohne Diaphragma und ohne Elektrolytbrücke direkt in der Meßlösung verwendet werden kann. Als Titrationsindicator dient eine Glaselektrode, gegen eine Kalomelelektrode geschaltet. Platinkathode und Silberanode bestehen aus flachen Drahtspiralen von etwa 20 cm^2 Oberfläche in einem Abstand von etwa 5 mm. Die Grundlösung ist eine 0,2—0,7 m Natriumsulfatlösung mit einem Zusatz von 0,04 m Kaliumbromidlösung. Unter diesen optimalen Bedingungen beträgt die Stromausbeute bei Stromdichten bis zu 5 mA/cm^2 100%, d. h. es tritt keine elektrolytische Wasseroxydation, aber auch keine merkliche $AgBr_2^-$-Bildung ein. Die Silberanode kann mit einer 15 C/cm^2 entsprechenden Silberbromidschicht bedeckt sein und bis zu dieser Grenze also mehrfach benutzt werden, bevor eine Reinigung mit KCN-Lösung oder durch kathodische

[1] Analyt. Chemistry **26**, 628—631 (1954). Northwest. Univ., Evanston, Ill. (USA).

[2] De Ford, D. D., J. N. Pitts jr., and C. J. Johns: Analyt. Chemistry **23**, 938 (1951); vgl. diese Z. **136**, 127 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1030 (1951); vgl. diese Z. **136**, 128 (1952).

[4] Lingane, J. J.: Analyt. Chemistry **26**, 622 (1954); vgl. das folgende Referat.

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 283—288 (1954). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA).

Polarisation in Hydrazinsulfatlösung erforderlich ist. Die Titration selbst erfolgt unter Kohlendioxydabschluß im Luftstrom und bei kräftigem Rühren bis zum vorgegebenen p_H-Wert von beispielsweise 6,80. Für die Titration ist wesentlich, daß die Titriergeschwindigkeit und die Titerzugaben möglichst gleichmäßig gehalten werden, z. B.: 0,12 mMol Salzsäure in 50 ml bei 20 mA werden bei 30 Zugaben in 10 min titriert. Der Fehler liegt unter 0,1%, die mittlere Abweichung vom Mittelwert bei $\pm$ 0,15%.

J. J. Lingane[1] beschreibt auch ein Verfahren *zur automatischen, coulometrischen Bestimmung von Chlorid, Bromid und Jodid* mit elektrolytisch erzeugten Silber-Ionen. *Der* Beckman-*Autotitrator* ist folgendermaßen zusammengesetzt: Als Anode dient 3 mm starker Silberdraht oder elektrolytisch versilberter Platindraht in Form einer Spirale mit 20 cm^2 Oberfläche. Sie verträgt bis zu 5 Coulomb je cm^2 und wird gegen eine Platindrahtkathode geschaltet, die sich in der gleichen Elektrolytlösung befindet, aber durch eine Glasfritte getrennt ist, so daß keinerlei Silber-Ionen reduziert werden können und die Stromausbeute 100%ig bleibt. Zur Anzeige des Äquivalenzpunktes dient eine über eine Agar (4%ig)-0,1 m Natriumnitratbrücke gegen die Kalomelelektrode geschaltete Silberelektrode. Als Bezugselektrode kann bei konstantem p_H-Wert auch eine Glaselektrode verwendet werden. — Die Titration erfolgt durch Elektrolysierstöße, also mit Strominkrementen, die einer Potentialdifferenzänderung von 25—28 mV entsprechen, die automatisch gezählt werden, im Laufe der Titration aber höchstens 50 betragen dürfen. Die elektrische Stoppuhr in der ausführlich angegebenen Gesamtapparatur wird gleichzeitig automatisch betätigt. — Die *Chloridtitration* von 1—2 mg Cl in 50 ml mit 20 mA führt in 80%iger äthanolischer oder acetonischer Lösung (0,4 m an Natriumnitrat und 0,05 m an Überchlorsäure) zu gut auswertbaren Wendepunkten der E-t-Kurve. Natürlich kann die Titration auch bei einer zuvor durch Eichung ermittelten bestimmten Potentialdifferenz gestoppt werden. — Bei *Bromiden* ist kein Alkoholzusatz erforderlich, sofern nicht Mengen unter 0,5 mg in 50 ml analysiert werden (0,5 m Überchlorsäure als Leitsalz). — Bei der *Jodidtitration* (0,6 mg in 50 ml wäßriger 0,4 m Natriumnitratlösung mit 0,05 m Überchlorsäure bei 5 mA) treten zwei Wendepunkte auf, deren erster auf Jod-Ionenadsorption am Jodid zurückzuführen ist. Jodid wird daher nach I. M. Kolthoff und J. J. Lingane[2] bis zu pAg 6,0 titriert und auf den richtigen Äquivalenzpunkt bei pAg 8 korrigiert. 0,5—10 mg Halogen-Ion werden in 50—60 ml bei 20 mA im Mittel mit einem Fehler von 0,004 $\pm$ 0,004 (Jodid $\pm$ 0,006) mg analysiert, ein Fehler, der sich bei Anwenden kleiner Stromstärken noch senken läßt, vor allem dann, wenn auch der durch die Zahl der verwendeten Inkremente verursachte Fehler berücksichtigt und die Interpolation des Äquivalenzpunktes zwischen den Inkrementen durchgeführt wird.

R. L. Kowalkowski, J. H. Kennedy und P. S. Farrington[3] verwenden bei der im Prinzip gleichen *coulometrischen Jodidbestimmung* an Stelle der *potentiometrischen* die *amperometrische Bestimmung des Titrationsendpunkts* zwischen 2 Silberelektroden, an denen eine Spannung von 230 mV anliegt und titrieren in Acetatpufferlösung, die 0,32 Mol Acetat-Ion und 0,027 Mol Essigsäure im Liter enthält (p_H 5,5). 25 ml hiervon werden mit der Probe und Wasser zu 50 ml ergänzt. Die Apparatur ist der von D. J. Meier, R. J. Myers und E. H. Swift[4] angegebenen nachgebaut und mit einem elektronischen Generator ausgestattet. Die Titration

[1] Analyt. Chemistry **26**, 622—626 (1954).

[2] J. Amer. chem. Soc. **58**, 1524, 1528, 2457 (1936); vgl. diese Z. **115**, 142, 144 (1938/39).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 626—628 (1954). Univ. Los Angeles, Calif. (USA).

[4] J. Amer. chem. Soc. **71**, 2340 (1949); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

kann durch hohe Indicatorströme bereits *vor* dem Äquivalenzpunkt gestört sein, die auf einer Wasserstoffentwicklung beruhen und 1–2% zu niedrige Ergebnisse verursachen. Die Fehler können behoben werden, wenn die Indicatorelektroden erst kurz vor dem Äquivalenzpunkt eingetaucht werden oder wenn das Jodid erst dann zugefügt wird, wenn etwa die äquivalente Menge Silber-Ionen erzeugt ist, und schließlich kann die Nebenreaktion auch durch Titration in stark saurer Lösung unterdrückt werden. In 0,02 n Schwefelsäure z. B. werden 3 mg auf 0,1% genau erfaßt, wenn bis in die Nähe des Äquivalenzpunktes bei 98 mV mit einer nur 1 × 1 mm großen Silberindicatoranode A gegen eine 5 × 5 mm große Silberkathode B titriert wird, die mit einer zweiten 1,5 × 2,0 mm großen Silberelektrode C verbunden ist, und wenn nach Erreichen des Äquivalenzpunktes B bei 230 mV zur Indicatoranode, C zur Kathode und A abgeschaltet wird. K. Cruse.

Innere Elektrolyse. A. Okáč und L. Sommer[1] beschreiben ein *einfaches Gerät zur Durchführung innerer Elektrolysen* und geben Arbeitsvorschriften für die *Mikrobestimmung von Wismut, Antimon* und *Kupfer* mit einer relativen Genauigkeit von ± 1% und für die Trennung dieser Metalle von Pb, Ni, Co und Fe. Die *Kupferbestimmung* kann nach diesem Verfahren in *nichtlegierten Stählen* durchgeführt werden, für legierte Stähle ist es nicht geeignet. Wesentlich für die Anwendbarkeit der inneren Elektrolyse ist die Verfolgung des Faraday-Stromes zur Ausscheidung der Depolarisatoren, seine Regulierung durch die Zusammensetzung des Elektrolyten (komplexbildende Stoffe, Reduktionsmittel, p_H-Wert), die Wahl der Elektroden und der Temperatur. Als Anode dient ein Stab (4—6 mm ⌀) aus spektralreinem Blei, Aluminium oder Kupfer, der nach gründlicher Reinigung in eine 4%ige Kollodiumlösung getaucht wird und sich nach Verdunsten des Äthers mit einer Kollodiumschicht überzieht, die als Diaphragma wirkt. Für die Abscheidung der Edelmetalle wird ein dickerer Kollodiumüberzug hergestellt als für weniger edle Metalle. Kathode ist eine Winklersche Mikroelektrode aus Platin (Höhe des Netzes 3,0 cm, ⌀ 1,2 cm). Als Elektrolysegefäß dient ein 100 ml-Becherglas. Außerdem sind eine Heizvorrichtung, ein Rührer und ein Galvanometer (Amperemeter) vorhanden. — *Bestimmung von Wismut.* Anode ist Blei. Aus salpetersauren Lösungen von p_H ~ 1 fällt bei 90° C das Wismut gut haftend und quantitativ. Bei niedrigerer Temperatur sind die Resultate zu niedrig, in schwächer saurer Lösung ist der Niederschlag schwammig. 9 mg Bi werden bei 25 –12 mA in 50 min abgeschieden. In Gegenwart von viel Blei sind die Resultate zu hoch. Man kann aber kleine Bi-Mengen (2,5 mg) neben der 3000fachen Pb-Menge bestimmen, indem man 50–60 ml der Analysenlösung mit 3–5 ml 20%iger Salpetersäure, 5 ml m Weinsäure und 2 g Harnstoff versetzt und bei 90° C 30 min mit 15–5 mA elektrolysiert. — *Bestimmung von Antimon.* Aus salzsaurer Lösung ist die Abscheidung nicht quantitativ, aus salpeterweinsaurer Lösung kann die Bestimmung innerhalb engbegrenzter Konzentrationsbedingungen mit der Bleianode durchgeführt werden. Antimon muß 3wertig vorliegen, 5wertiges Sb wird fast nicht reduziert. Man versetzt 50–60 ml der 1–5 mg Sb enthaltenden Lösung mit 2–7 ml 20%iger Salpetersäure, 2—5 ml m Weinsäure, 10 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 2 g Harnstoff und elektrolysiert bei 85—90° C mit einem beständigen Anfangsstrom von 12—15 mA. — *Kupferbestimmung.* Man kann Bleianoden in salpetersaurer oder Aluminiumanoden in schwefel- oder salzsaurer Lösung anwenden. Im ersten Falle verwendet man bei Gegenwart von viel Blei 10—12 g Harnstoff, 1—4 ml 20%ige Salpetersäure und elektrolysiert mit zunächst 10—20 mA, später 8 mA bei 72—82° C. Nickel in nicht allzu großer Menge stört nicht. Zur Bestimmung von *Cu neben Bi* fügt man bei p_H 1,2–1,7 Komplexon III zu, wodurch Bi

[1] Chem. Listy 48, 1137–1150 (1954) [Tschechisch]. Naturw. Fak. Brünn (ČSR).

als nichtreduzierbarer Komplex in Lösung gehalten wird. — Die Cu-Elektrolyse mit Aluminiumanode (in heißer 25%iger Natronlauge aktiviert) gibt aus schwefel- oder salzsaurer Lösung (z. B. 1 ml 4 n Schwefelsäure — 0,5 ml 10%ige Salzsäure, 5 ml m $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung und 5 ml m Weinsäure) bei 90° C, 10–12 mA, genauere Werte als die Elektrolyse mit Pb-Anode. Neben Ni, Co und Fe ist Cu unter Zusatz von Natriumhypophosphit bestimmbar, Cr stört. Zur Cu-Bestimmung in nichtlegierten Stählen ist die innere Elektrolyse nur bedingt anwendbar (Arbeitsvorschrift im Original), für legierte Stähle ist sie kaum brauchbar.

L. Sommer[1] berichtet über Versuche zur *Bestimmung von Silber und Gold durch innere Elektrolyse*. Für die *Silberelektrolyse* wurden Anoden aus Kupfer oder Blei angewendet. Mit der Kupferanode gelingt die quantitative Abscheidung des Silbers in Form eines kompakten Belages, wenn man 50 ml Lösung (1–5 mg Ag enthaltend) mit 5 ml 20%iger Salpetersäure versetzt und 45—50 min bei 90–95° C und Stromstärken von anfangs 12–8 mA und später 3—5 mA elektrolysiert. Zusatz von 5 ml 0,1 m Komplexon III-lösung beschleunigt die Elektrolyse, der Ag-Überzug ist dann dichter und haftet gut auf der Kathode. Weinsäure verhindert die quantitative Ag-Abscheidung. In Anwesenheit von Kupfer bis zum Verhältnis Cu:Ag — 300:1 kann Ag unter engbegrenzten Bedingungen (1–2 ml 20%ige Salpetersäure und 5 g Harnstoff auf 50 ml Lösung, Stromstärke 8 mA, Temperatur 90° C) bestimmt werden. Größere Cu-Mengen verhindern die quantitative Abscheidung des Silbers. Unter Benutzung der Bleianode gelingt die Ag-Bestimmung am besten in Gegenwart von Weinsäure (3–5 ml 20%ige Salpetersäure + 10 ml m Weinsäurelösung, 40 ml Analysenlösung; 4 mA, 90—92° C, Zeit 30 bis 35 min). Blei stört nicht bis zum Mengenverhältnis Pb:Ag — 3000:1. Cu und Bi stören ebenfalls nicht. Das Verfahren kann zur *Ag-Bestimmung in Galenit* dienen, den man mit Salpetersäure-Perhydrol in Lösung bringt. (Genaue Arbeitsvorschrift im Original.) — Die *Bestimmung von Gold* mit der Kupferanode gibt nur dann zufriedenstellende Resultate, wenn die Lösung gleichzeitig Salpeter- und Salzsäure enthält. (50 ml Analysenlösung, 1 ml 20%ige Salpetersäure, 0,2 ml 10%ige Salzsäure, 8—3 mA, 85—87° C, Zeit 30—40 min.) Die Trennung Gold-Silber mit einer Silberanode gelingt nicht, aus KCN-Lösung kann man weder Gold noch Silber abscheiden. A. Kurtenacker.

Zur Analyse binärer Flüssigkeitsgemische mittlerer Leitfähigkeit verwenden J. L. Hall, J. A. Gibson, jr., F. E. Critchfield, H. O. Phillips und Ch. B. Seibert[2] eine Hochfrequenzmethode, die auf dem Zusammenhang zwischen Blindleitwert und Dielektrizitätskonstante einer Lösung einerseits und der spezifischen Leitfähigkeit andererseits aufgebaut ist. Soll beispielsweise der Dioxangehalt einer KCl-haltigen Dioxan-Wassermischung ermittelt werden, dann gelingt dies ohne weiteres an Hand von Eichkurven aus dem Blindleitwert und der spezifischen Leitfähigkeit der Lösung mit den DK-Werten verschiedener Gemischkonzentrationen als Parameter. Das Verfahren wird an *KCl*-Lösungen in *Methanol*, *Methanol-Dioxan*, sowie in den Mischungen von *Methanol*, *Tetrahydrofuran*, *Aceton*, *tert.-Butylalkohol* und *Dioxan* mit Wasser bei Leitfähigkeiten zwischen 5 und $100 \cdot 10^{-3}$ Ohm^{-1} cm^{-1} angewendet. Der Meßbereich der verwendeten Impedanzmeßbrücke wird erforderlichenfalls durch Zuschalten einer Dämpfung eingestellt. Der Fehler der Methode steigt mit der Konzentration des Elektrolyten und wird mit steigendem DK-Wert kleiner. Bei Gemischen mit DK > 50 liegt der Fehler im Mittel bei ± 0,3 DK-Einheiten. K. Cruse.

[1] Chem. Listy **48**, 1151—1155 (1954) [Tschechisch].

[2] Analyt. Chemistry **26**, 835—838 (1954). Univ. Morgantown, W. Va. (USA).

Hochfrequenztitrationen. *Eine ausführliche Übersicht* geben O. L. Kapcan und V. A. Tepljakov[1]. Es werden die Leistungsfähigkeit und Vorteile des Verfahrens, die physikalischen Grundlagen, die verschiedenen Versuchsanordnungen und Geräte eingehend behandelt (35 Literaturzitate). W. Antoni.

Hochfrequenztitrationen bei Chelatbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon) haben R. Hara und Ph. W. West[2] ausgeführt. Wird eine 10^{-3} m Komplexonlösung mit 0,03 n Base [LiOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ oder $Ca(OH)_2$] neutralisiert, so treten beim Beobachten mit dem Sargent-Oscillometer V sehr gut auswertbare Knickpunkte auf, die für LiOH und NaOH bei einem Äquivalentverhältnis 1:2, für die Erdalkalibasen bei 1:4 liegen und damit neben der Neutralisation die Chelatbildung anzeigen. Werden äquimolare Mengen Metallsalz zugesetzt und wird dann mit Natronlauge titriert, so erlaubt die Form der beobachteten Titrationskurven konkrete Aussagen über die Stabilität der Komplexe. In guter Übereinstimmung zu G. Schwarzenbach und H. Ackermann[3] sowie A. E. Martell[4] wird z. B. beobachtet, daß die Chelatisierungsfähigkeit in der Reihe abnimmt: Co, Ni, Cu^{II}, Zn, Cd, Pb, Fe^{III}, Al, $Mn^{II} > Ca > Mg$, $Sr > Ag$, $Tl^{I} > Li > Na$, K. Auch über die Geschwindigkeit der Chelatbildung können Aussagen abgeleitet werden. Wird die Abhängigkeit der Beständigkeit der Komplexe vom p_H-Wert berücksichtigt, so sind auch die Metalle titrierbar: Co, Ni, Cu^{II}, Zn, Cd, Pb, Mn^{II}, Fe^{III} und Al bei p_H 2—3, Erdalkalimetalle, Tl^{I} und Ag aber nur bei p_H 10. K. Cruse.

Papierelektrophorese. Die Vorgänge bei der „*Elektrorheophorese*", *einer Elektrophorese mit kontinuierlicher Verdampfung des Wassers* beschreibt M. Macheboeuf[5]. Während einige Autoren die Verdampfung des Wassers aus dem Papier

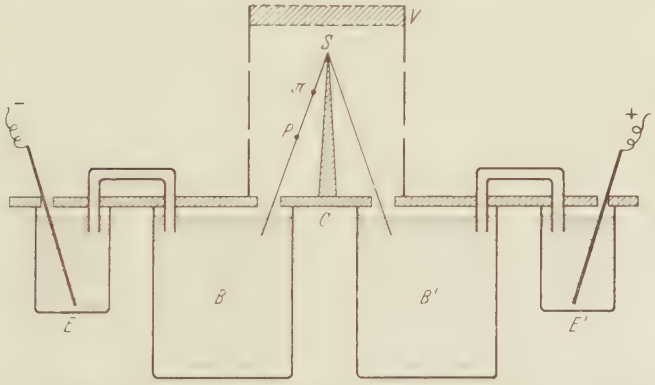


Abb. 1. Schema des Apparates zur Mikroelektrophorese auf Papier nach Macheboeuf.

während der Elektrophorese völlig verhindern, schränkt der Verf. bei seiner Anordnung (Abb. 1) mit Hilfe eines umgekehrt aufgesetzten Gefäßes die Verdampfung etwas ein, ohne sie aber ganz zu verhindern, denn die Flüssigkeit auf dem Papier erwärmt sich beim Stromdurchgang und die dabei verdunstende Wassermenge

[1] Ž. anal. Chim. **8**, 131—139 (1953) [Russisch]. Akad. Wiss. Moskau.
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 264—274 (1954). Univ. Baton Rouge, La.
[3] Helv. chim. Acta **34**, 1798 (1947).
[4] J. chem. Educat. **29**, 270 (1952).
[5] Chem. Weekbl. **49**, 237—241 (1953). Inst. Pasteur, Paris.

schlägt sich dann an den Enden des Gefäßes nieder. Der Papierstreifen taucht in 2 Pufferlösungen B und B' ein und liegt in der Mitte auf einem Steg S auf. Das zum Ersatz notwendige Wasser läuft im Papier von beiden Seiten gegen S zu, wobei die Geschwindigkeit des Flüssigkeitsstromes an jeder Stelle des Papiers verschieden ist. Andererseits bewirkt das elektrische Feld im Papier einen Flüssigkeitstransport durch Elektroendosmose, der von B' nach B gerichtet ist. Die Bewegung, die nun die Flüssigkeit im Papier an irgendeiner Stelle erfährt, ergibt sich aus der Überlagerung der beiden Bewegungen und es ist leicht einzusehen, daß es an einer Stelle zwischen S und B einen Punkt geben muß, an dem der Flüssigkeitstransport 0 ist. Dieser Punkt ist π (auf dem Papierstreifen natürlich eine horizontale Gerade), der sich etwa 30—40 mm unterhalb des Steges befindet. Er läßt sich leicht bestimmen, indem man an verschiedenen Stellen des Papierstreifens beiderseits von S einen Nichtelektrolyten, z. B. Glucose, aufträgt und nach einigen Stunden die Glucoseflecken mit Anilinphthalat entwickelt. Bei ionisierbaren Substanzen sind die Verhältnisse etwas verwickelter. Hier kommt hinzu, daß die elektrisch geladene Substanz innerhalb der sich bewegenden Flüssigkeit eine unabhängige Bewegung mitmacht. Die tatsächliche Bewegung setzt sich zusammen aus der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Ions (ε), der Geschwindigkeit der Wasserbewegung durch Endosmose (e) und der Geschwindigkeit des für die Verdampfung benötigten Wassers (E). Davon sind die beiden ersten Geschwindigkeiten konstant, während E abhängig ist vom Abstand von der Wasseroberfläche in B bzw. B'. Liegt der p_H-Wert der Flüssigkeit über dem isoelektrischen Punkt des gelösten Proteins, dann wandert das Protein-Ion nach der positiven Elektrode. Da ε und e in diesem Beispiel entgegengesetzt gerichtet sind, muß es bei der veränderlichen Größe von E auch für dieses Ion einen (von π natürlich verschiedenen) Punkt bzw. eine Gerade geben, an der sich für das betreffende Ion (und nur für dieses) die Geschwindigkeit 0 ergibt. Das bedeutet, daß dieses Protein, gleichgültig, an welcher Stelle es aufgetragen wird, sich immer an der gleichen und für dieses Protein charakteristischen Geraden einfinden wird, vorausgesetzt, daß die Verdampfung auf dem Papier gleichmäßig erfolgt und die Zeit zur Einstellung dieses dynamischen Gleichgewichts ausgereicht hat. Ein solches Verhalten ist bei denjenigen Anordnungen zur Elektrophorese nicht zu erwarten, bei denen eine Verdampfung des Wassers auf dem Papier unterbunden wird, z. B. durch Arbeiten unter Chlorbenzol. Doch bietet die Arbeitsweise von M. Macheboeuf so große Vorteile, daß es zweckmäßig ist, die Verdampfung zu regulieren, anstatt sie zu unterbinden. Nach den Erfahrungen des Verf. kann eine Substanz, die bei der Elektrophorese unter Chlorbenzol sich einheitlich verhält, sich in der Anordnung des Verf. als inhomogen erweisen, wie er am Beispiel des hitzedenaturierten Serumalbumins zeigt. Ein weiterer Vorteil ist, daß man bei dieser Anordnung an eine bestimmte Zeitdauer nicht gebunden ist. Es besteht auch nicht die Gefahr, daß bei längerer Dauer die Flecken durch Diffusion unscharf werden, da jede Diffusion — und damit Entfernung von der Linie, längs deren die Wanderungsgeschwindigkeit 0 ist — in ein Feld führt, welches das Ion wieder an seinen alten Platz zurückbringt. Es ist lediglich eine seitliche Diffusion längs der horizontalen Geraden möglich, so daß bei längerer Dauer der Elektrophorese die Flecken eine Verformung in dieser Richtung bei sonst scharfen Konturen aufweisen. Weiterhin braucht man bei dieser Methode keine besondere Sorgfalt beim Auftragen der Substanz anzuwenden, da auch aus auseinandergezogenen Startflecken scharfe Flecken am Gleichgewichtsorte entstehen. Mit diesem Verfahren kann man auch, wenn man 2 verschiedene Proteine auf verschiedene Seiten des Stegs, aber auf der gleichen Bahn, aufträgt, prüfen, ob sie miteinander reagieren, wie der Verf. am Beispiel von Toxinen und Antitoxinen zeigt. Man kann damit auch in einfacher Weise feststellen, ob Lösungen von Toxin

und Antitoxin einander äquivalent sind, da der Überschuß des einen oder andern sich dann an der für das betreffende Eiweiß charakteristischen Stelle einfindet. Zur Unterscheidung der normalen Elektrophorese von der Anordnung mit Verdampfung, bei der eine gegenläufige Flüssigkeitsbewegung hinzukommt, schlägt der Verf. für letztere Arbeitsweise die Bezeichnung „Elektrorheophorese" vor. Bei diesem Verfahren sind folgende Punkte zu beachten: 1. Der Papierstreifen darf nicht zu lange und der Strom nicht zu stark sein, damit im mittleren Teil des Streifens keine zu starke Verringerung des Wassergehaltes eintritt. 2. Die Pufferlösungen müssen sehr verdünnt sein, damit nicht durch die Flüssigkeitswanderung die Ionen sich auf dem Papier in störenden Konzentrationen anreichern. 3. Die Verdampfung muß geregelt sein. Man kann dies erreichen durch Verwendung eines Kunststoffgefäßes, dessen Wände durchbohrt sind oder durch Kühlen der Wände des Gefäßes. Man kann auch in einem Kühlschrank arbeiten, wobei der das verdampfende Wasser ersetzende Flüssigkeitsstrom besonders stark ist. L. Acker.

Z. Pučar[1] berichtet über Verbesserungen der *Färbung von Papierelektropherogrammen mit Amidoschwarz* nach W. Grassmann und K. Hannig[2], die eine verbesserte Reproduzierbarkeit, auch eine Verringerung des Zeitaufwands bedeuten und vor allem zum Ziele hatten, daß das eiweißfreie Papier ungefärbt bleibt. Hierzu wird mit der essigsauren Lösung in der Hitze gefärbt, die Verwendung von Alkohol vermieden (Unterdrückung der für das Färben schädlichen Esterbildung) und der Farbstoff der eiweißfreien Zonen mit essigsaurem Wasser bei 80° C ausgewaschen. Der an die Proteine gebundene Farbstoff wird mit 50%igem Methanol, dem 5 ml 1 n Natronlauge je Liter zugesetzt sind, bei Siedetemperatur in 2 min vollständig eluiert und die Lösung spektralphotometrisch analysiert. Das fertige Elektropherogramm wird also nach dem Trocknen und nachdem es 2—3 min in absolutem Methanol auf dem Wasserbad gekocht wurde, 4 min bei 80° C mit Farbstofflösung (1 g Amidoschwarz 10 B in 90 ml dest. Wasser und 10 ml Eisessig) behandelt, wird dann 5 min auf einer Glasplatte ausgelegt und anschließend etwa 80 min mit 5%iger Essigsäure bei 80° C behandelt bis der eiweißfreie Teil des Papierstreifens (Papier Munktell 20/150, 29 × 1 cm) und erneuerte Säure farblos sind. Der Streifen wird bei Zimmertemperatur getrocknet und in die Fraktionen geteilt, die dann mit dem alkalischen Methanol bei 80° C eluiert werden. Die Extinktion auf diese Weise hergestellter Eluate folgt zwischen 500 und 600 mμ dem Beerschen Gesetz. Die Reproduzierbarkeit ist sehr gut, auch wenn die Zeiten für die Einzeloperationen nicht streng eingehalten werden. Das Farbstoffbindevermögen der Eiweißfraktionen hängt vom Ursprung des Serums, von pathologischen Veränderungen und von der Isolierungsmethode und Trocknung ab. Werden die angegebenen Bedingungen eingehalten, dann können an Stelle von Korrektionsfaktoren bei Routineanalysen folgende Zahlen zur Orientierung verwendet werden: 1 mg Albumin, menschliches Albumin und Rinderalbumin, binden 0,51, 0,85 bzw. 0,65 mg Farbstoff, 1 mg menschliches γ-Globulin 0,39 mg, 1 mg γ-Globulin 0,42 mg.

O. Bassir[3] hat eine einfache *Apparatur zur Photometrie von Elektropherogrammen und Papierchromatogrammen* angegeben. Das Chromatogramm wird angefärbt, getrocknet und so zurechtgeschnitten, daß es auf den Umfang einer Trommel paßt. Mit Methylsalicylat oder Amylalkohol-Paraffingemisch (1 : 1) wird es dann transparent gemacht und mittels Cellophanstreifen auf der Trommel befestigt, die

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 62—66 (1954). Centrales Medizin.-chem. Lab., Zagreb (Jugoslavien).

[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **140**, 293 (1953).

[3] Chem. and Ind. **1954**, 709—710. Westwood Hospital, Beverley, Yorks. (England).

zwischen drei Gummirollen läuft und durch einen Motor gedreht wird. Dabei wird das Papier von innen von einer 100 W-Lampe durchleuchtet. Das hindurchgehende Licht fällt durch ein Rotfilter und durch einen 3 mm-Spalt auf eine Photozelle. Der Photostrom bringt ein Galvanometer zum Ausschlag. Die Diagramme werden also ohne Elution und in kurzer Zeit erhalten. — Die Reproduzierbarkeit ist gut.

K. Slotta, S. Bril und A. Ballester[1] haben die *Dochtwirkung eines Papiers*, den sogenannten „Sog", in der *Papierelektrophorese* näher untersucht, der neben der Elektroosmose als gleichmäßige Kraft zusätzlich auftritt und eine Trennung im günstigen wie im ungünstigen Sinne beeinflussen kann, und der auch bereits ohne Anlegen eines Feldes vorhanden ist, im elektrischen Feld aber infolge Verdampfen von Lösungsmittel durch die entwickelte Stromwärme sehr viel stärker wirksam sein kann. Werden z. B. Proteingemischproben (menschliches γ-Globulin mit 17% Albumingehalt zu 7% in physiologischer Kochsalzlösung gelöst) in verschiedenem Abstand von der Mitte des Papierstreifens (4 cm breite Whatman-I-Papierstreifen) aufgetragen und 6,5 Std bei 8° C mit *Wechselstrom* von 220 V bei 0,5 mA/cm elektrolysiert, so befinden sich schließlich alle Proteinbanden etwa im gleichen Abstand von der Mitte, d. h. die weiter entfernt aufgetragenen Proben wandern durch die Sogwirkung beschleunigt. Wird das Gemisch anodenseitig aufgetragen und mit *Gleichstrom* elektrolysiert (0,5 mA/cm bei 28° C), so reicht die elektrophoretische Kraft zur Verschiebung der Albuminfraktion in Richtung auf die Anode nicht aus, wenn die Auftragung zu weit von der Mitte entfernt war. Globulin kann dann sogar zufolge der starken Sogwirkung in Richtung auf die Kathode schneller wandern und getrennt werden. — Erhöhung der Stromstärke über ein optimales Maß läßt die Trennwirkung in der Regel deutlich absinken (verstärkte Sogwirkung). Bereits ohne Elektrolyse ist nach längerer Zeit eine Verdampfung nachweisbar. Sie steigt bei Stromdurchgang beträchtlich an, ist der Dauer der Elektrolyse und der Stromdichte proportional, von der Temperatur aber nur wenig abhängig, so daß eine Elektrophorese unterhalb Zimmertemperatur praktisch keinen Vorteil bietet.

Die grundsätzlichen *Abhängigkeiten der Wanderung anorganischer Ionen in der Papierelektrophorese* von Spannung, Zeit, Stromfluß und Temperatur haben Sh. Yasunaga und O. Shimomura[2] eingehend untersucht. Zwischen Glasplatten und mit Filtrierpapierstreifen, deren Enden in Tröge mit Pufferlösung tauchen, wachsen die Wanderwege von Ba, Mn, Ni, Zn, Pb, Cu, Al, Bi und Sb sowie von Br^-, $Fe(CN)_6^{4-}$, CrO_4^{2-} und AsO_4^{3-} mit der Feldstärke proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor in der angegebenen Reihenfolge abnimmt und bei Sb sogar negativ wird. Wird die Elektrolysestromstärke (in $NaNO_3$-Lösung als Elektrolyt) erhöht, dann erreichen die stets in 60 min gemessenen Wanderweiten bald einen Grenzwert. Bei Verlängern der Elektrolyse steigen die Wanderweiten proportional mit der Zeit an, und wird die Temperatur erhöht, so beobachtet man ebenfalls einen Anstieg der Wanderweiten, der mit der Beweglichkeit des Ions wächst, im übrigen aber relativ klein ist.

Die gleichen Autoren[3] haben auch die Abhängigkeit der Wanderweiten vom pH-Wert untersucht. Sie ist bei anorganischen Ionen (Anionen und Kationen) grundsätzlich gering. Nur Ionen amphoterer Metalle zeigen ein den Aminosäuren ähnliches Verhalten. Liegen Lösungen von Metall-Ionenkomplexen vor, dann

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **296**, 141—147 (1954). Ind. Farm. Endochimica, São Paulo (Brasilien).

[2] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 62—65 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Nagasaki (Japan).

[3] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 66—68 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass.)

werden ausgesprochen starke p_H-Abhängigkeiten beobachtet. In Tartratlösung z. B. wandern Metalle bei niedrigem p_H-Wert wie Kationen, in alkalischen Lösungen aber wie Anionen. Bei mittlerem p_H-Wert ist auch ein „isoelektrischer" Punkt erreichbar, an dem keine Wanderung beobachtet wird. Komplexsalzbildung ist daher das gegebene Mittel zur Analyse und Trennung von Metallen durch Papierelektrophorese.

In einer Anleitung zur Papierelektrophorese von Serum behandelt K. Ramshorn[1] die historische Entwicklung, die physikalische Chemie und die Methodik der Papierelektrophorese von Serum ausführlich. Die bei kritischer Bewertung erzielbare Zuverlässigkeit wird hervorgehoben. Vor- und Nachteile gegenüber dem Tiselius-Verfahren werden abgewogen. Im einzelnen muß hier jedoch auf das Original verwiesen werden.

G. Adjutantis[2] beschreibt folgende zuverlässige und einfache *Methode zur Papierelektrophorese der löslichen Zellproteine* aus Rattenleber. Entblutete Leber wird innerhalb 15 min nach dem Tod des Versuchtiers gefroren und im Vakuum getrocknet. Gepulvert wird dann in isotonischer Glucoselösung, die 0,2% Versen enthält, homogenisiert, anschließend fraktioniert zentrifugiert. Die zuletzt überstehende klare Lösung (p_H 6,8) enthält ungefähr 4% Zellprotein. Unverzüglich werden dann 0,02 ml hiervon über Nacht der Elektrophorese nach W. Grassmann, M. Knedel und K. Hannig[3] auf Whatman-Papier (Nr. 1) mit 15 V/cm unterworfen. Als Elektrolytlösung dient am besten Boratpufferlösung (p_H 8,6) der Ionenstärke 0,18. Die Zonen werden mit Naphthalinschwarz gefärbt. Das Präparat muß sofort untersucht werden, da nach 48 Std keine Trennung der Proteine mehr gelingt. Veronalnatrium- und Phosphatpufferlösung sind weniger gut geeignet.

A. R. Ghosh[4] hat eine Untersuchung der häufig beobachteten *anomalen Wanderwege* bei der *Ionophorese von Aminosäuren* vorgenommen und festgestellt, daß sowohl die Unterschiede der Horizontal- und der Vertikalmethode als auch die Abhängigkeit der Wanderweiten von der Lage des Auftragspunktes, ja daß sogar das oft beobachtete Bewegungsgleichgewicht, d. h. das Aufhören der Wanderung im Verlauf der Elektrophorese, sich anschaulich auf die Wärmeentwicklung während der Ionophorese zurückführen lassen. Die entsprechend dem Stromfluß entwickelte Wärme läßt Wasser verdampfen, so daß die am weitesten von den Versorgertrögen entfernten Papierbereiche trocknen und eine Sekundärströmung der Pufferlösung in Richtung auf den Mittelpunkt zwischen den Trögen hervorrufen. Der wahren Ionenwanderung im elektrischen Feld ist daher ein zusätzlicher Bewegungsgradient überlagert, und im Zentrum kann ein Verharren der Wanderflecke resultieren. Stromkonstanz, geringe Stromstärken und geschlossene „feuchte Kammern" sind daher das Mittel, um Anomalien auszuschließen.

I. Mori[5] hat systematisch die *Abhängigkeit der Wanderung bei der Papierelektrophorese von Tartrazin von der angelegten Spannung und dem Stromfluß* in verschiedenen Apparaturen untersucht. Liegt das Filterpapier auf einer Glasplatte oder wird

[1] Pharmazie **9**, 181—190 (1954). Inst. Kulturpflanzen-Forsch., Gatersleben.
[2] Nature (London) **173**, 539–540 (1954). Postgraduate Medic. School, London.
[3] Dtsch. med. Wschr. **76**, 333. (1951).
[4] Naturwissenschaften **41**, 257 (1954). College of Eng. a. Technology, Bengal, Jadavpur, Calcutta (Indien).
[5] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 181—184 (1954). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) College Pharmac., Kobe (Japan).

es von einer aufliegenden Glasplatte bedeckt und liegt diese ebenfalls an, dann treten ziemlich unabhängig von der angelegten Spannung Blindströme auf, die nicht zur Bewegung der Ionen beitragen, die bis zu 10% des Stromflusses ausmachen und die Reproduzierbarkeit erschweren. Bei der in Abb. 1 wiedergegebenen Anordnung wurde kein Blindstrom festgestellt.

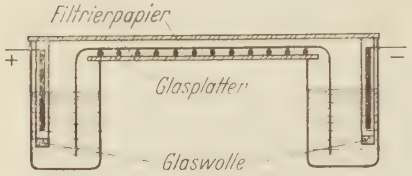


Abb. 1. Apparatur zur Elektrophorese ohne Blindstrom nach MORI.

K. CRUSE.

Papierchromatographie. In einem Übersichtsreferat von A. GRÜNE[1] wird nicht allein die historische Entwicklung der Capillaranalyse bis zur Papierchromatographie und eine methodische Zusammenfassung gegeben, es wird insbesondere auf die Eigenschaften des zur Chromatographie verwendeten Papiers eingegangen. Es soll möglichst Linterspapier verwendet werden, da dann Reaktionen, die auf Aldehyd- oder Carboxylgruppengehalt beruhen, in geringstem Maße stören, da solche Papiere aschearm sind und da sie nur wenig ätherlösliche Bestandteile und nur spurenweise organisch gebundenen Stickstoff enthalten. Bei der Chromatographie müssen vor allem Laufzeit und Härte des Papiers aufeinander abgestimmt sein, wenn scharfe Trennungen erzielt werden sollen. Neben Whatman Nr. 1 als Papiersorte wird ausschließlich auf Schleicher & Schüll-Papier eingegangen.

Zur Verbesserung von Ringpapierchromatogrammen schlägt E. SCHWERDTFEGER[2] folgende neue Methode vor. Das in einem Exsiccator befindliche Rundfilter wird nicht mehr durch den zentral auftropfenden Entwickler versorgt[3], sondern durch den in Abb. 2 wiedergegebenen „Docht", der die Verbindung zwischen Entwickler *E* und Filtrierpapier *F* herstellt und gleichzeitig bei *D* das zu trennende Gemisch enthält, im übrigen aber mit Watte gefüllt ist. Das zu trennende Gemisch unterliegt dann bereits in der Strecke bis zum Papier einer Fraktionierung, der sich die chromatographische Trennung im Papier anschließt und die sich dann auch bei neutralsalzhaltigen Gemischen außerordentlich scharf und gleichmäßig über den ganzen Zonenkreis erstreckt.

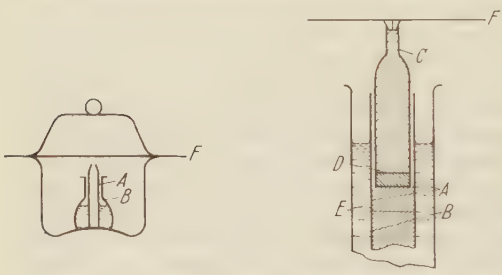


Abb. 2. Schema der Entwicklungseinrichtung nach SCHWERDTFEGER.

Das Verfahren ist auch zur Auftrennung größerer Mengen von z. B. Caseintotalhydrat (880 μg N entsprechend) geeignet. Wird mit PARTRIDGE-Gemisch (Butanol-Eisessig-Wasser wie 4 : 1 : 5) entwickelt, so erscheinen nach 5—10 min die Leucine, Phenylalanin, Methionin, Valin und Tyrosin, die Aminosäuren mit kleineren R_f-Werten dagegen erst später. Wird der Papierbogen zwischendurch gewechselt, so können also einzelne Fraktionen entnommen und gegebenenfalls in einem anderen Entwickler noch weiter aufgetrennt werden.

[1] Arzneimittel-Forsch. **4**, 347—354 (1954). Velbert, Burgstr. 46.

[2] Naturwissenschaften **40**, 201 (1953). Inst. Agr.-chem., Univ. Rostock.

[3] ZIMMERMANN, G. u. K. NEHRING: Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952).

1. Mori[1] schlägt vor, die *Papierchromatographie farbloser Substanzen* in der Weise vorzunehmen, daß Entwickler verwendet werden, mit denen der R_f-Wert der Substanz genau oder sehr nahe bei 1 liegt, d. h. also daß die gesuchte Substanz mit der Lösungsmittelfront wandert, ferner zur Anfärbung nur Substanzen zu verwenden, die den gleichen R_f-Wert haben, und die Auswertung auf der sogenannten „quantitativen Brücke" vorzunehmen. K. Cruse.

S. N. Tewari[2] untersucht die *Abhängigkeit der R_f-Werte von den Versuchsbedingungen bei der papierchromatographischen Trennung von Kupfer, Blei, Wismut, Cadmium und Quecksilber*. Als Lösungsmittel für die Nitrate der Metalle diente n-Butanol, welches mit 3 n Salzsäure gesättigt war. Das Chromatogramm, nach dem aufsteigenden Verfahren oder der Horizontalmethode gewonnen, wurde nach der Entwicklung bei 60° C getrocknet und dann mit einer 0,1%igen Lösung von Dithizon in Chloroform besprüht. - Es wurde gefunden, daß die R_f-Werte der Kationen mit deren Konzentration zunehmen, mit der Temperatur jedoch abnehmen. Ferner wird R_f kleiner, je weiter die Lösungsmittelfront vom Tüpfelfleck wegwandert, was damit erklärt wird, daß sich die Zusammensetzung des Lösungsmittels durch Aufnahme von Wasser aus dem Filtrierpapier allmählich ändert. Eine Änderung des R_f-Wertes wird auch beobachtet, wenn das Papier mit Lösungen der Chloride von Kalium, Natrium und Ammonium getränkt wird, was wohl zum Teil auf Komplexbildung mit den Chlor-Ionen beruht, zum Teil aber auch auf die Natur der Kationen zurückzuführen ist, da die Abweichung von K^+ über Na^+ zu NH_4^+ abnimmt[3]. G. Denk.

Die papierchromatographische Trennung von Metallen als Chelaten von 2-Theno ltrifluoroace'on wurde von E. W. Berg und R. T. McIntyre[4] auf Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II}, Mn^{II} und Cu^{II} angewandt. Die Chelate dieser Metalle sind stark gefärbt, relativ stabil, bilden sich leicht; sie sind unlöslich in wäßrigen, löslich in vielen organischen Medien. Zur Verwendung kamen Lösungsgemische von Methanol, Benzol und Essigsäure in den nachstehend angegebenen Verhältnissen und sowohl reines Papier, als auch solches getränkt mit NaCl oder Al_2O_3. Die R_f-Werte sind auf 0,03 reproduzierbar. Im Mischungsverhältnis 30 : 68 : 2 werden die Chelate von Fe-Co-Ni; Fe-Ni-Mn; Cu-Ni-Co und Co-Ni-Mn verteilt. Beim Mischungsverhältnis 95 : 5 (Benzol und Methanol) verteilt reines Papier Fe-Ni-Co; Cu-Ni-Co; Fe-Ni-Mn und Cu-Ni-Mn. Beim Verhältnis 10 : 88 : 2 verteilt mit Al_2O_3 imprägniertes Papier Cu-Ni-Co; Cu-Ni-Mn; Fe-Ni-Mn und Fe-Ni-Co. Die Chelate von Cu und Fe sind in keinem Falle zu trennen. Die R_f-Werte von Co hängen von der Anwesenheit von Mn ab; der Co-Wert ist stets größer als der des Mn, und er ist erhöht, wenn es dieser auch ist. A. Schleicher.

„*Inverse Retentionsanalyse*" ist die Bezeichnung für eine von E. R. Reichl und J. E. Löffler[5] ausgearbeitete Methode zur quantitativen Bestimmung papierchromatographisch getrennter Substanzen. Sie wurde aus der Retentionsanalyse[6] entwickelt und unterscheidet sich von dieser dadurch, daß man nicht die Reagens-

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 213—214 (1954) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). College Pharmac., Kobe (Japan).

[2] Naturwissenschaften **41**, 229 (1954). Chem. Examiner's Lab., Agra (Indien).

[3] Vgl. auch S. N. Tewari, diese Z. **141**, 401 (1954).

[4] Analyt. Chemistry **26**, 813—814 (1954). Univ. Baton Rouge, La. (USA).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 226—230. Hochsch. f. Bodenkultur, Wien.

[6] Wieland, Th., u. E. Fischer: Naturwissenschaften **35**, 29 (1948); vgl. diese Z. **135**, 63 (1952).

lösung in die auf dem Papier fixierten Substanzen, sondern umgekehrt diese in das auf dem Papier fixierte Fällungsreagens einwandern läßt. Bei dieser Arbeitsweise besteht eine lineare Beziehung zwischen Fleckengröße (Retentionslücke) und Substanzmenge, auch wenn die Substanzen streifenförmig auf das Papier aufgetragen werden. Die Technik des Verfahrens ergibt sich aus der folgenden Arbeitsvorschrift zur Bestimmung organischer Säuren (siehe Abb. 3): Die zu untersuchende Lösung die bis zu 0,3% von jeder Säure enthält, wird streifenförmig auf das Papier aufgetragen, das vor Gebrauch mit 10%iger Essigsäure gewaschen und getrocknet wurde. Dann chromatographiert man auf übliche Weise mit einem Gemisch aus Essigester, Eisessig und Wasser (70 : 15 : 15), dem tropfenweise Eisessig bis zur klaren Lösung zugesetzt wurde. Nach dem Trocknen wird das Papier an der bezeichneten Stelle gefaltet und mit der Faltstelle 1—2 mm tief in geschmolzenes Diphenyl getaucht.

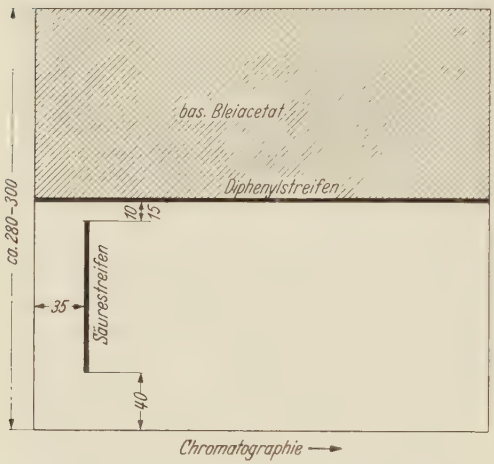


Abb. 3. Anlage eines inversen Retentiogramms nach REICHL und LÖFFLER.

Sobald das Diphenyl erstarrt ist, taucht man die obere (also von Säuren freie) Hälfte des Papiers bis zum Diphenylstreifen in eine frisch bereitete, verdünnte Bleiacetatlösung (gesättigte Lösung 1 : 200 verdünnt), trocknet zwischen mehreren Lagen Filtrierpapier ab und erhitzt im Trockenschrank auf 110° C bis zum Verschwinden des Diphenylgeruches. Dann rollt man das Papier zu einem Zylinder und läßt senkrecht zur Chromatographierichtung ein Aceton-Wassergemisch (D 0,853 bis 0,857 für Aconit-, Äpfel- und Citronensäure, D 0,827 –0,832 für Gallussäure) aufsteigen. Es empfiehlt sich, diese Entwicklung ein zweites Mal zu wiederholen, um die Säuren vollständig aufsteigen zu lassen. Nach dem Trocknen werden die Säureflecke mit Silbernitrat-Phenol[1] sichtbar gemacht. Die weißen Retentionsflecken werden ausgeschnitten, getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation des Fleckengewichts mit einem Umrechnungsfaktor, der durch Analyse von Säurelösungen bekannter Konzentration ermittelt wird, erhält man direkt die Säuremenge in μMol. (100 mg Fleckengewicht entsprechen im Durchschnitt etwa 0,47 μ-Mol.) Der mittlere Fehler der Einzelbestimmung liegt bei der Analyse von Säuregemischen und rohen Pflanzenextrakten je nach Art der Säure zwischen 6 und 10%.

H. SPERLICH.

Für die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen nach der chromathermographischen Methode haben N. M. TURKELTAUB, V. P. ŠVARCMAN, T. V. GEORGIEVSKAJA, O. V. ZOLOTAREVA und A. I. KARYMOVA[2] eine Vorrichtung, den „*Chromathermographen*", geschaffen, der schnell und sehr genau Mischungen von Kohlenwasserstoffen zu trennen und zu analysieren vermag. Die Methode geht auf die klassische chromatographische Adsorptionsmethode von M. S. TSWETT zurück,

[1] KUHN, R., G. PFLEIDERER u. W. SCHULZ: Liebigs Ann. Chem. **578**, 159 (1952).

[2] Ž. Fisič. Chim. (J. physik. Chem.) **27**, 1827–1836 (1953) [Russisch]. Inst. geophys.-geochem. Unters.-meth., Moskau.

die eine genaue Trennung von 2—3 Komponenten erlaubt, wenn die Komponenten der Mischung eine gradlinige Isotherme haben, und wenn die Adsorption aller Komponenten nicht zu groß oder zu klein ist. In der Industrie kann die klassische Variante nicht in größerem Maße angewandt werden, weil die Trennung der Stoffe zu gering ist. Die Chromathermographie, die auf A. A. Žukovsky und N. M. Turkeltaub zurückgeht, besteht in gleichzeitiger Einwirkung auf die adsorbierte, trennbare Mischung des Lösungsmittels und des veränderbaren Feldes der Temperatur. Die trennbare Mischung wird in eine spezielle Silicagelsäule, die mit einem beweglichen elektrischen Heizkorper versehen ist, eingelegt. Durch die Säule wird ein Lösungsmittel geschickt. Bei der Chromathermographie von Gasen übt die Luft die Funktion des Lösungsmittels aus. Es wird bei ihr der Stoffstreifen zusammengedrückt, was dadurch bewirkt wird, daß sich der äußere Rand wegen höherer Temperatur schneller bewegt und allmählich die vordere Schicht einholt. Die Verf. haben mittels der Chromathermographie die Adsorptionswärme von Äthan, Propan und Butan bestimmt und ein Gemisch aus 7 Komponenten (Methan, Äthan, Äthylen, Propan, Propylen, Butan und Isobutylen) getrennt. Die Trennung geschieht nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ. Die getrennten Stoffe werden durch eine spezielle Einrichtung registriert. Die Volumina der einzelnen Fraktionen können auch nach D. A. Vjahirev mit an der Apparatur angeschlossener Bürette, die mit Lauge gefüllt ist, gemessen werden. Martha Wildau.

Eine Theorie der Verwaschung der Banden bei der chromathermographischen und thermischen Trennung wird von A. A. Žuchovickij, N. M. Turkeltaub, E. V. Vagin und V. P. Švarcman[1] entwickelt. Aus den im Original angeführten Formeln wird gezeigt, daß bei den üblichen Gasgeschwindigkeiten die Längsdiffusion die Hauptrolle spielt, während bei großen Gasgeschwindigkeiten die Endlichkeit der Sorptionsgeschwindigkeit den Grundfaktor darstellt. Die langsame Adsorptionskinetik ist dem effektiven Diffusionskoeffizienten α^2/β gleich. Bei der Chromathermographie sind jedoch die beobachteten Diffusionskoeffizienten wesentlich größer, entsprechend dem Einfluß der Längsdiffusion[2]. A. v. Wilpert.

Messungen über den Einfluß der Verdünnung auf den p_H-Wert stellt R. G. Bates[3] an. Es wird ein neuer Begriff, der „Verdünnungswert" ($\triangle p_{H_{1/2}}$), eingeführt, der gegeben ist durch die Gleichung: $\triangle p_{H_{1/2}} = (p_H)c_{1/2} - (p_H)c_i$ und worunter die Änderung des p_H-Wertes verstanden wird, wenn eine Lösung der Konzentration c_i durch Zugabe des gleichen Volumens Wasser auf $^1/_2 c_i$ verdünnt wird. Der Verdünnungswert zusammen mit dem Pufferwert von van Slyke charakterisieren vollständig die Wirksamkeit einer Lösung für die p_H-Kontrolle. Es werden die Faktoren diskutiert, die eine Änderung im p_H-Wert hervorrufen. Die Gleichungen für die Verdünnungswerte von starken Säuren, starken Basen und Pufferlösungen werden entwickelt. G. Denk.

Ein einfaches Chinhydron-p_H-Meter beschreibt I. Levin[4]. Es erlaubt die p_H-Bestimmung im üblichen Bereich von 0—8 mit einer Ablesegenauigkeit von

[1] Dokl. Akad. Nauk. SSSR. N. S., **96**, 303—306 (1954) [Russisch]. Allunions forschungswiss. Naphtha(Rohöl)-Inst. für geolog. Schürfung.

[2] Vorhergehende Mitteilung: A. A. Žuchovickij und N. M. Turkeltaub: Dokl. Akad. Nauk SSSR. N. S., **94**, 77 (1954).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 871—874 (1954). Nation. Bur. Standards, Washington D. C. (USA).

[4] Chemist-Analyst **43**, 74—76 (1954). Army Med. Serv. Graduate School, Washington, D. C. (USA).

0,1 p_H-Einheiten. Man verwendet eine Kalomelelektrode, die mit einer KCl-Agar-Salzbrücke mit dem Untersuchungsgefäß verbunden ist als Bezugselektrode. Als Anzeigeinstrument dient ein Mikroamperemeter mit einem Meßbereich von 0 bis 500 μA. Einzelheiten der Schaltung und der Konstruktion der Zelle sind im Original angegeben. K. Brodersen.

Zur Redoxpotentialbestimmung und Messung des rH-Wertes gibt C. Kalauch[1] einen zusammenfassenden Literaturüberblick (18 Zitate). K. Brodersen.

Die Entfernung des Phosphat-Ions durch Ionenaustausch in der qualitativen Analyse beschreiben R. B. Hahn, Ch. Backer und R. Backer[2]. Sie verwenden den stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA 400 in der Chloridform. Die zu entfernenden Kationen (der Ammoniumsulfidgruppe und der Erdalkalimetalle) befinden sich in einer an HCl 0,25 n Lösung. Es muß die Säulentechnik angewendet werden, weil nach der „batch"-Methode das Phosphat-Ion nicht vollständig entfernt wird. R. Klement.

In einer Untersuchungsreihe über die Struktur und das Verhalten der organischen analytischen Reagenzien berichten R. G. Charles und H. Freiser[3] über die *Chelate von 2-(o-Oxyphenyl)-benzoxazol, 2-(o-Oxyphenyl)-benzothiazol und 2-(o-Oxyphenyl)-benzothiazolin*. Es werden die Dissoziationskonstanten dieser Reagenzien und die Beständigkeitskonstanten ihrer Metallchelate bestimmt, außerdem wird die Verwendbarkeit der Reagenzien in der analytischen Chemie untersucht. Soweit sich die Angaben auf die ersten beiden Reagenzien beziehen, ist das Wesentliche bereits in einer früheren Veröffentlichung[4] enthalten: die Stoffe sind sehr gute Fällungsreagenzien für Metall-Ionen. Sie ähneln dem Oxin, sind aber selektiver als dieses. Der dritte Stoff 2-(o-Oxyphenyl)-benzothiazolin ist dagegen kein selektives Reagens; es fällt die meisten Metallkationen. Da die entstandenen Chelate in organischen Lösungsmitteln löslich sind, kann das Reagens zur Extraktion der Metall-Ionen dienen.

In einer zweiten Mitteilung berichten R. G. Charles und H. Freiser[5] über Metallkomplexe von *Dimethylglyoxim und seinem O-Monomethyläther*. Es wird nachgewiesen, daß Dimethylglyoxim außer mit Cu, Ni und Co auch mit anderen Metallen (Zn, Pb, Cd, La) Komplexe bildet, deren Bildungskonstanten berechnet werden. Die Zahlen zeigen, daß die Spezifität des Dimethylglyoxims nicht auf einer besonderen Beständigkeit des Nickelkomplexes beruht. Die Komplexe des Dimethylglyoxims und seines O-Äthers werden auf Grund struktureller Eigenschaften und sterischer Hinderung verglichen. A. Kurtenacker.

Organische Mitfällungsmittel (Kollektoren). Über die theoretischen Grundlagen der Wirkung organischer Mitfällungsmittel berichtet V. I. Kuznecov[6] in einer 1. Mitteilung. Die Besonderheit in der Anwendung von Kollektoren auf Spurenelemente liegt in deren Anreicherung infolge bestimmter Adsorptionserscheinungen, so daß sie dann nach üblichen Methoden analysiert werden können.

[1] Pharmazie **9**, 634—642 (1954). Inst. chem. Technol., Meinsberg b. Waldheim/Sa.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 223—225 (1953). Wayne Univ., Detroit, Mich. (USA). Vgl. R. Klement, diese Z. **127**, 2 (1944); R. Klement und R. Dmytruk, diese Z. **128**, 106 (1948); O. Samuelson und K. Schramm, Svensk kem. Tidskr. **63**, 307 (1951); vgl. diese Z. **137**, 372 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 1—11 (1954). Univ. Pittsburgh (USA).

[4] Freiser, H.: Analyst (London) **77**, 830 (1952); vgl. diese Z. **143**, 363 (1954).

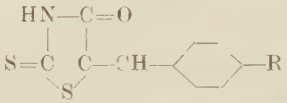
[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 101—110 (1954).

[6] Ž. anal. Chim. **9**, 199—207 (1954) [Russisch]. Akad. Wiss., UdSSR, Moskau.

Gute *anorganische* Mitfällungsmittel sind z. B. die Isotopen der auszufällenden Elemente bzw. mit diesen verwandte Elemente (wie etwa Ra mit Ba). Sehr oft werden als anorganische Mitfällungsmittel schwerlösliche Verbindungen mit großer Oberfläche [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ u. a.] verwendet. In speziellen Fällen (in Hg-Verbindungen) kann der Kollektor auch leicht flüchtig sein, so daß er durch Erhitzen später entfernt werden kann. Im allgemeinen sind aber die anorganischen Kollektoren schwer vom zu fällenden Element abtrennbar. Ein weiterer empfindlicher Mangel ist die Adsorption von unerwünschten Ionen infolge zu geringer Steuerungsmöglichkeit der angestrebten Wirkung. *Organische* Mitfällungsmittel führen dagegen zu Niederschlägen von größerer Reinheit, da sie fremde Ionen kaum adsorbieren und nachher durch einfache Verbrennung entfernt werden können. Ein Fällungsmechanismus, der für anorganische Kollektoren passend ist, kann nicht direkt auf organische Kollektoren übertragen werden. Es gibt wohl organische Verbindungen, die gewisse Fällungsreaktionen analog den anorganischen hervorrufen können, z. B. Benzidin fällt SO_4^{--} ebenso wie es Ba und Sr fällt; auch die Fällbarkeit von $(C_6H_5)_2J^+$ und Tl^+ sowie die Löslichkeit ihrer Salze sind so weitgehend übereinstimmend, daß man in der Literatur geradezu vom $(C_6H_5)_2J^+$ als dem „Pseudothallium" spricht. Doch treten solche übereinstimmende Eigenschaften nur gelegentlich auf. Eine vollkommene Ähnlichkeit kann es infolge der anderseitigen Molekülstruktur der organischen „Analogen" nicht geben. Die Salze der organischen „Analogen" und die Salze der entsprechenden anorganischen Ionen bilden keine Mischkristalle, sind nicht isomorph und kristallographisch ganz verschieden. Beim Ausfällen organischer Substanzen in alkoholischer Lösung (etwa durch Versetzen mit Wasser) fallen auch die Glieder derselben homologen Reihe mit aus. So werden auch die organischen Spuren beim Ausfällen einer Substanz mitgerissen. Gesetz: „Ähnliches wird mit ähnlichem ausgefällt." Um ein anorganisches Element auszufällen, muß es durch ein geeignetes Mitfällungsmittel in eine Komplexverbindung übergeführt werden, was manchmal auch schon durch einen Überschuß des Fällungsmittels erfolgen kann (z. B. 8-Oxychinolin). Bei der praktischen Auswahl der organischen Mitfällungsmittel ist zu berücksichtigen: 1. Das auszufällende anorganische Ion muß durch Einwirkung des organischen Reagenses in eine Verbindung übergeführt werden, in deren Molekül der organische Anteil möglichst groß sein soll. 2. Die gebildete Verbindung muß schwer löslich sein. 3. Als organisches Mitfällungsmittel kommt eine Substanz von möglichst ähnlicher Struktur mit der auszufällenden Verbindung in Frage. 4. In einzelnen Fällen kann das Molekül des organischen Mitfällungsmittels eine andere Struktur als das Molekül der auszufällenden Verbindung des anorganischen Ions haben (sogenannte „indifferente" Mitfällungsmittel). Als „indifferente" sind besonders die Äther der entsprechenden organischen Fällungsmittel geeignet. Bei ihrer Verwendung braucht man keine großen Mengen von irgendwelchen Reagenzien in die Lösung einzuschleppen. Am besten sind sie in Alkohol- oder Acetonlösung anwendbar, wobei beim Eingießen in Wasser das aufgelöste Mitfällungsmittel ausfällt und die auszufällende Substanz mitreißt. Normalsalze, deren organischer Teil ein großes Mol-Gew. besitzt [z. B. das schwach dissoziierte $Zn(SCN)_4^{--}$] können mit Hilfe von Methylviolett oder Methylenblau ausgefällt werden. Wenn das Zn aber in sehr geringer Konzentration vorhanden ist, kann es gemeinsam mit dem Niederschlag von Rhodanid und Methylviolett als Kation ausgefällt werden: Zu einer schwach sauren, Spuren von Zn enthaltenden Lösung, wird zuerst ein wenig Ammonrhodanid zugegeben, dann Methylviolett und anschließend noch soviel Ammonrhodanid, daß das Kation vom Methylviolett als Rhodanid ausgefällt wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, eingeengt und im Rückstand das mitausgefälle Zn bestimmt (aus 100 ml Vol. wird 1 mg Zn noch voll-

ständig mitgefällt). Genau so lassen sich auch Bi, Cu, Cd und andere ausfällen. Gegenwärtig ist die analytische Chemie daran interessiert, unter Anwendung von 2 Mitfällungsmitteln, eine möglichst vollkommene Ausfällung des betreffenden Elementes zu erzielen. MARTHA WILDAU.

Über den Einfluß analytisch-aktiver Gruppen auf die Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen haben L. M. KULBERG und N. I. DAVYDOVA[1] systematische Versuche angestellt. Unter analytisch-aktiven Gruppen werden solche Atomgruppen im Molekül eines organischen Reagenses verstanden, die zwar nicht selbst am Mechanismus des analytischen Prozesses (Salzbildung, Komplexbildung, Reduktions- oder Oxydationsreaktion oder dergleichen) beteiligt sind, aber auf die interessierenden Eigenschaften (Farbe, Löslichkeit usw.) des Reaktionsproduktes wesentlichen Einfluß haben. Allgemein bekannt ist beispielsweise die Abhängigkeit der Farbtiefe innerhalb einer Reihe von Farbstoffen, die sich von einem Grundkörper durch Eintritt verschiedenartiger Substituenten herleiten, von der Art dieser Substituenten. Ein ähnlicher, analytisch interessanter Fall ist die Nachweisreaktion für Silber oder Palladium(II) mit Rhodanin und Rhodaninderivaten von der allgemeinen Formel



Die Empfindlichkeit dieser Reaktion nimmt laufend zu, wenn für R die folgenden Substituenten eintreten: (Die beiden Zahlen in der Klammer hinter dem Symbol des Substituenten bedeuten die — unter vergleichbaren Bedingungen — geringste

Reagens	Element	Steigerung der Empfindlichkeit	Typus der Reaktion
p-Dimethylaminoazophenylarsonsäure	Zr^{IV}	4	Salzbildung
p-Dimethylaminobenzilidenrhodanin	Ag	10	Salzbildung
	Hg^{II}	4	Salzbildung
Methylviolett	Zn^{II} bei Anwesenheit von KSCN	10	Salzbildung
Nitrosodimethylanilin	Pd^{II}	5	Komplexbildung
p-Dimethylaminophenylfluoron	Mo^{VI}	2	Komplexbildung
	Sb^{III}	5	Komplexbildung
Leukobase des Malachitgrüns	Au^{III}	2	Redoxreaktion
Dimethylanilin	Zn^{II} in Gegenwart von $K_3[Fe(CN)_6]$	3	Redoxreaktion
p-Dimethylphenylendiamin	Sn^{II}	1,4	Organische Synthese

nachweisbare Menge Ag, bzw. Pd^{II} in μg): —H (2,0; 0,1), $-OCH_3$ (1,0; 0,1), —OH (0,1; 0,05), $-N(CH_3)$ (0,02; 0,02), $-N(C_2H_5)_2$ (0,002; 0,002). Wie ersichtlich, steigt

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR. (N. S.) **95**, 551–554 (1954) [Russisch]. Univ. Saratov.

also die Nachweisempfindlichkeit beim Austausch der Gruppe $N(CH_3)_2$ gegen $N(C_2H_5)_2$ auf das Zehnfache. Es war daher interessant, zu untersuchen, ob eine ähnliche Empfindlichkeitssteigerung auch bei anderen Reagenzien zu erreichen ist, die eine $N(CH_3)_2$-Gruppe enthalten. Dies ist tatsächlich in einer Reihe von Fällen gelungen. Vorstehende Tabelle enthält (in Auswahl) nur die Bezeichnung des Reagenses mit der $N(CH_3)_2$-Gruppe, ferner die Bezeichnung des nachzuweisenden Elementes, dann als Maß für die Steigerung der Empfindlichkeit die Zahl, welche angibt, um wievielmal empfindlicher die Reaktion durch den Austausch von $N(CH_3)_2$ gegen $N(C_2H_5)_2$ wird, und schließlich den Typus der analytischen Reaktion. Die Originalarbeit enthält noch Zitate der Autoren, die die Reaktion mit den Dimethylverbindungen vorgeschlagen haben, und kurze Hinweise über die Art der Herstellung der verwendeten Diäthylverbindungen.

Es ist zu erwarten, daß sich die den beschriebenen Beobachtungen zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeit auch noch bei anderen Reaktionen bestätigen wird, möglicherweise auch bei solchen Reaktionen, bei denen ein farbloses Reagens mit einem Metall-Ion von chromophorer Wirkung reagiert; solche Fälle wurden bisher noch nicht untersucht. W. Antoni.

Vierwertiges Uran als Reduktionsmittel in der Maßanalyse. Das vierwertige Uran, welches in einer Lösung mit der H^+-Ionenkonzentration 0,1 n ein Redoxpotential von —0,334 Volt hat, kann nach R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West[1] als Reduktionsmittel in der Maßanalyse, speziell für die Bestimmung von Eisen(III)-Ionen dienen, doch hat das Reagens gegenüber anderen bekannten Reduktionsmitteln keine Vorteile. Der Endpunkt wird potentiometrisch ermittelt.

Zur Darstellung der Maßflüssigkeit läßt man eine Lösung von 43 g Uranylacetat in 500 ml 4 n Salzsäure durch einen Silberreduktor fließen (5 ml/min) und verdünnt sie dann auf 2 Liter. Um die Lösung vor Luftoxydation zu schützen, wird sie mit einer Schicht von Petroläther bedeckt. Für die Einstellung werden 20 ml 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung, die mit 10 ml 2 n Salzsäure versetzt sind, mit der U^{IV}-Lösung bei 60° C titriert. — In gleicher Weise können Cerat, Vanadat bestimmt werden. Permanganat muß in der Kälte titriert werden, da sonst Chlorentwicklung stattfindet. Der Endpunkt kann hier durch den Farbumschlag von rot nach grüngelb erkannt werden. Bei der Bestimmung von Fe^{III} darf in der Nähe des Endpunktes die Maßlösung nur langsam (0,1 ml/min) zugegeben werden. Noch mehr gilt dies für die Ermittlung von Cyanoferrat(III), da hierbei die Reaktion sehr langsam verläuft. Da die Potentialbereiche für die Reduktion von Fe^{III} und Dichromat genügend weit auseinander liegen, können die beiden Ionen nebeneinander erfaßt werden. Persulfat oder Peroxyde können bestimmt werden, indem man sie mit einem Überschuß einer Ammonium-Eisen(III)-sulfatlösung versetzt, 5–10 min bei 60° C stehen läßt und dann das gebildete Fe^{III} titriert. G. Denk.

Die Grundlagen und die Bedeutung der Säure-Basentitrationen in nichtwäßrigen Lösungen behandelt J. S. Fritz[2] in einer Übersicht, in welcher er besonders auch auf die Notwendigkeit hinweist, die Analysenverfahren in das Programm der Laboratoriumsübungen in der quantitativen organischen Analyse aufzunehmen.
A. Kurtenacker.

Über die Anwendung der Ultraviolettabsorption zur Endpunktsbestimmung in der Cerimetrie berichtet K. P. Smoljarov[3]. Das Verfahren beruht darauf, daß im

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1025–1027 (1954). Univ. Birmingham (England).
[2] J. chem. Educat. **31**, 468–470 (1954). Iowa State College, Ames, Iowa (USA).
[3] Ž. anal. Chim. **9**, 141—149 (1954) [Russisch). Ždanov-Univ., Leningrad.

Bereich von 365 mμ die Cer(III)-lösungen nicht, die Cer(IV)-lösungen dagegen sehr stark absorbieren. Man titriert also mit Cer(IV)-lösung bis zur plötzlichen Verdunkelung. Quarzoptik ist in dem angegebenen Meßbereich nicht erforderlich. Zu den Messungen verwendet Verf. das „Ultrachemiskop". Der Wellenbereich von 313—254 mμ, der störend wirken könnte, wird durch Vorlegen eines UFS-3-Filters ausgeschaltet. Die Beleganalysen, die befriedigende Genauigkeit zeigen, umfassen folgende Titrationen: *Na-Oxalat*, $SbCl_3$, *Na-Arsenit* (die Titrationen werden bei 90° C in schwach schwefelsaurer, bei $SbCl_3$ in beliebig stark salzsaurer Lösung durchgeführt), $SnCl_2$ (man titriert in CO_2-Atmosphäre in der Kälte, bei 90° C kann dann die Titration von etwa anwesendem As^{III} angeschlossen werden), Na_2SO_3 (in CO_2), $Na_2S_2O_3$ (Zusatz von 2—3 Tropfen 5%iger KJ-Lösung, man kann auch Ce^{IV} umgekehrt mit Thiosulfat titrieren), *KSCN*, *Jodid* (Zusatz von 5—10 ml 30%iger NH_4F-Lösung), *Sr*, *Ca*, *Cd*, *Ag*, *Pb* (Fällung mit Oxalat und Rücktitration des Überschusses mit Cer(IV)-Lösung; so kann auch Blei in einer Legierung bestimmt werden). A. von Wilpert.

Über die Verwendung von Perchlorsäure in der analytischen Chemie berichtet E. Kahane[1] in einer zusammenfassenden Übersicht. Trotz der Gefährlichkeit der Säure besonders in Kontakt mit organischen Substanzen ist Perchlorsäure in vielen Fällen mit Vorteil auch in der organischen Analyse verwendbar. So dient sie z. B. zur Isolierung und Reinigung organischer Basen wie Cholin. Die Verwendung von Perchlorsäure als Fällungsmittel, zahlreiche Methoden zur Lösung und zum Aufschluß anorganischer Substanzen, Methoden, die auf der wasserentziehenden oder oxydierenden Wirkung der Säure beruhen, Analysenmethoden organischer Substanzen usw. werden behandelt. K. Brodersen.

Titration von Permanganat mit Formiat. I. M. Issa und R. M. Issa[2] ersetzen für die Titration von Permanganat das von H. Stamm[3] empfohlene Natriumformiat durch Ameisensäure, da deren Lösung beständiger ist und sehr bequem alkalimetrisch eingestellt werden kann. Da die Farbe überschüssigen Permanganats neben MnO_2 schlecht zu erkennen ist, wird der Endpunkt potentiometrisch bestimmt. In 0,1 n Natronlauge entsteht ein Gemisch aus Manganat und Braunstein, die Reaktion verläuft sehr langsam (~30 min), der Endpunkt ist unscharf. Bei 80° C wird die Reaktion etwas schneller. Entscheidend beschleunigt wird sie bei dieser Temperatur durch die katalytische Wirkung von Ag^+-Ionen, wobei nach der Gleichung $3\,HCO_2^- + 2\,MnO_4^- + OH^- = 3\,CO_3^{2-} + 2\,MnO_2 + 2\,H_2O$ quantitativ Braunstein entsteht. Es ist empfehlenswert, das Silbernitrat gleich der Permanganatlösung zuzusetzen, so daß diese 0,04 n an $AgNO_3$ ist. NaCl kann auch als gut wirksamer Katalysator dienen. In stärker alkalischer Lösung[2] (0,5—3 n) und in der Kälte wird nur bis zu Mn^{VI} reduziert: $HCO_2^- + 2\,MnO_4^- + 3\,OH^- = CO_3^{2-} + 2\,MnO_4^{2-} + 2\,H_2O$. Anwesenheit von Barium-Ionen ist nicht erforderlich. G. Denk.

Die Theorie der photoelektrischen Komplexbildungstitrationen unter Verwendung von Metallindicatoren wird von A. Ringbom und E. Vänninen[4] entwickelt. Grundsätzlich gelten für die Komplexbildungstitrationen dieselben Betrachtungen wie für die lichtelektrischen Neutralisationstitrationen unter Ver-

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **55**, 209—215 (1954).
[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 192—199 (1954). Univ. Cairo (Ägypten).
[3] Angew. Chem. **47**, 791 (1934); vgl. diese Z. **115**, 1 (1938/39).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 153—167 (1954). Akad. Åbo (Finnland).

wendung von Säure-Basenindicatoren[1], nur ist an Stelle von p_H der negative Logarithmus der Metall-Ionenkonzentration p_M zu setzen. Die Gleichung

$$\frac{dp_H}{dI} \qquad \frac{0{,}188}{EI(1-\alpha)}$$

(siehe[1]) übergeht also in die Gleichung

$$\frac{dp_M}{dI} \qquad \frac{0{,}188}{EI(1-\alpha)} = \frac{0{,}188\,(1+K_{MA}[M])}{EIK_{MA}[M]}$$

Darin bedeuten E die Extinktion, I die prozentische Lichtdurchlässigkeit, α den Dissoziationsgrad des Indicators, $[M]$ die Metall-Ionenkonzentration, K_{MA} die Stabilitätskonstante der Metall-Indicatorverbindung. Aus der Gleichung werden die mathematischen Ausdrücke für die exakte Bestimmung des Äquivalenzpunktes abgeleitet. Die Berechnungen werden sowohl für einfarbige Indicatoren als auch für die praktisch fast ausschließlich vorkommenden zweifarbigen Indicatoren durchgeführt. Die Abhängigkeit von dem Beerschen Gesetz sowie der Einfluß der Acidität werden untersucht. Aus den Berechnungen ergibt sich, daß die Genauigkeit und die Schärfe der Titrationen sehr hoch sind. Für die komplexometrische Kupfertitration bei p_H 5 liegt z. B. der theoretische Fehler bei etwa $\pm 0{,}01\%$ und wird bei höheren p_H-Werten noch kleiner. Bei Verwendung von Vergleichslösungen wird die Feststellung des Endpunktes so scharf, daß andere Faktoren die praktisch erreichbare Genauigkeit bestimmen. Die Anwendung der Ammoniakpuffer bei den komplexometrischen Titrationen (z. B. von Zn, Cu, Ni, Co) setzt die Titrationsschärfe infolge Bildung der Metallammine etwas herab. Wenn sehr hohe Genauigkeit erwünscht ist, wird ein nichtkomplexbildender Puffer (z. B. Hydrogencarbonat) empfohlen. Um in diesem Falle das Ausfallen eines Niederschlages vor Erreichen des Äquivalenzpunktes zu vermeiden, legt man die Komplexonlösung vor und titriert mit der Metallsalzlösung. Der Verlauf der *komplexometrischen Titrationen von Kupfer und Magnesium* wird beschrieben und die praktisch erreichbaren Genauigkeiten werden angegeben. A. Kurtenacker.

Eine photometrische Methode zur Bestimmung von Ammoniumacetat mit empfindlichem Schiffschem Reagens beschreiben S. N. Bhattacharya und A. Ghose[2]. Das Reagens (farblose Lösung von fuchsinschwefliger Säure) nimmt auf Zusatz von Alkali infolge Neutralisation der freien und an Fuchsin gebundenen schwefligen Säure wieder die ursprüngliche Fuchsinfarbe an. Ähnlich wie Alkali wirken auch Salze von schwächeren Säuren als H_2SO_3, z. B. Ammoniumacetat. Die Intensität der Farbe ist abhängig von der Ammoniumacetatkonzentration, die also durch Messung der Farbintensität bestimmt werden kann. Empfindliches Schiffsches Reagens wird nach W. G. Tobie[3] bereitet: Man entfärbt 0,5 g Fuchsin mit SO_2, dessen Menge so berechnet wird, daß 1 g SO_2/Liter frei bleibt. Man füllt auf 1 Liter auf, läßt über Nacht stehen und entfernt die verbliebene schwache Gelbfärbung durch wenig A-Kohle. In ähnlicher Weise werden 2 weitere Lösungen mit 2 bzw. 3 g SO_2/l hergestellt. Gemessen wird bei 535 mμ im Beckman-Spektralphotometer (Modell DU), Spaltbreite 0,04 mm. Die Messungen werden 15 min nach Mischen des Reagenses mit der Ammoniumacetatlösung durchgeführt (willkürlich festgesetzt). Zunächst stellt man sich Eichkurven Ammoniumacetatkonzentration gegen Extinktion her: Zu je 5 ml Schiffschem Reagens gibt man 1 ml Ammoniumacetatlösung, deren Konzentration variiert wird. Jeweils nach 15 min

[1] Ringbom, A., und F. Sundman; diese Z. **116**, 104 (1939).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 244–248 (1954). Presidency College und Bose Inst., Calcutta (Indien).

[3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **14**, 405 (1942); Food Research **3**, 499 (1938).

wird bei 535 mμ gemessen. So erhält man für jede der 3 Schiffschen Reagenslösungen (mit verschiedenem SO_2-Gehalt) eine Kurve. Je steiler der Anstieg der Kurve ist, um so empfindlicher ist das Reagens. Die Konzentrationen der zu untersuchenden Ammoniumacetatlösungen müssen in den linearen Teil einer der Eichkurven fallen, um gute Ergebnisse zu liefern, gegebenenfalls muß die zu untersuchende Lösung geeignet verdünnt werden. Mit den 3 Reagenslösungen kann ein Ammoniumacetatkonzentrationsbereich bis zu etwa 25 g/l bestimmt werden. Die empfindlichste Reagenslösung ist die mit 1 g SO_2/l. Durch Acetonzusatz zum Reagens wird dieses noch empfindlicher, weil wahrscheinlich ein Teil des freien SO_2 gebunden wird. Für solch eine Reagenslösung mit Acetonzusatz muß eine neue Eichkurve aufgenommen werden. Die Methode ist schnell und empfindlich, die Ergebnisse liegen innerhalb einer Fehlergrenze von 1% der Werte nach Standardmethoden, wie Alkalidestillation.

Das vorstehende Prinzip kann nach S. N. Bhattacharya und A. Ghose[1] auch zur *Bestimmung der relativen Stärke organischer Säuren* dienen, sofern diese schwacher sind als H_2SO_3. Wendet man die Säuren als Ammoniumsalze an, so wird um so mehr SO_2 gebunden, je schwächer die Säure ist; es entsteht also eine um so intensivere Farbe. Die Farbintensität ist umgekehrt proportional der Stärke der Säure und damit ihrer Dissoziationskonstanten, wie die Untersuchungsergebnisse für Oxal-, Citronen-, Wein-, Ameisen-, Milch-, Bernstein-, Essig-, Butter- und Propionsäure zeigen. Die Absorptionsmaxima der Mischungen von vorbehandeltem Schiffschem Reagens mit den Ammoniumsalzen der verschiedenen Säuren liegen alle bei 535 mμ, diese Wellenlänge ist auch für Fuchsin selbst charakteristisch. Die Färbung ist also die gleiche wie die des Fuchsins. Bei dieser Wellenlänge wurden alle Messungen mit dem Beckman-Spektralphotometer (Modell DU), Spaltbreite 0,04 mm gemessen. Die geeignete Konzentration der Ammoniumsalze ist 0,272 n, da die entwickelte Farbe hier im empfindlichen Bereich des Reagenses liegt. Gemessen wird 15 min nach Mischen des Reagenses mit dem Salz. Luft hat kaum Einfluß auf die Reaktion. H. Specker.

Ein Universalindicatorpapier für den Bereich von p_H 0 –11 arbeiteten F. Čůta und K. Kámen[2] aus und prüften dessen Eigenschaften. Zur Herstellung eignet sich besonders glattes Filtrierpapier mittlerer Stärke von 75—80 g m², das einen Wassertropfen sofort aufsaugt. Das Papier muß neutral sein. Saures Papier wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen bis grüne Bromthymolblaulösung nicht mehr nach Gelb umschlägt, und getrocknet. Das Papier tränkt man in geschlossenem Gefäß mit methanolischer Indicatorlösung, entnimmt es mit der Pinzette, läßt es abtropfen und so trocknen, daß es mit dem Abtropfende aufgehängt wird. Die fertigen Streifen (1 × 7 cm) bewahrt man im Dunkeln auf. Die eine Indicatorlösung I enthält 2,000 g Hexamethoxylrot, 0,018 g Methylorange, 0,035 g Methylrot, 0,750 g Bromthymolblau und 0,320 Phenolphthalein in 1000 ml, die andere (II) 0,220 g Tropäolin 00, 0,220 g Dimethylgelb, 0,070 g Bromkresolgrün, 0,750 g Bromthymolblau und 0,320 g Phenolphthalein in 1000 ml. Im p_H-Bereich 5—9 sind I-Papiere empfindlicher als II-Papiere. Die Brillanz der Färbungen ist im neutralen und alkalischen Bereich größer, da Hexamethoxylrot ab p_H 5 farblos ist. II-Papiere besitzen dagegen den Vorteil der leichteren Herstellung. Die größten Fehler in gut gepufferten Lösungen betragen etwa ± 0,6 bis 0,7, der durchschnittliche Fehler entspricht etwa ± 0,3 0,4 p_H-Einheiten. In schlecht gepufferten Lösungen sind die Abweichungen größer. H. Freytag.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 249—252 (1954).

[2] Chem. Listy **48**, 669—673 (1954) [Tschechisch]. Hochschule für Chemie, Prag.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Ein Verfahren für die Tritiumbestimmung in T-haltigen, organischen Substanzen beschreiben VIALLARD, CORVAL, DREYFUS-ALAIN, GRENON und HERRMANN[1]. Die Methode besteht aus folgenden Einzeloperationen: 1. Herstellung von H_2O (HTO) durch Verbrennung der Untersuchungssubstanz im O_2-Strom. 2. Darstellung von H_2

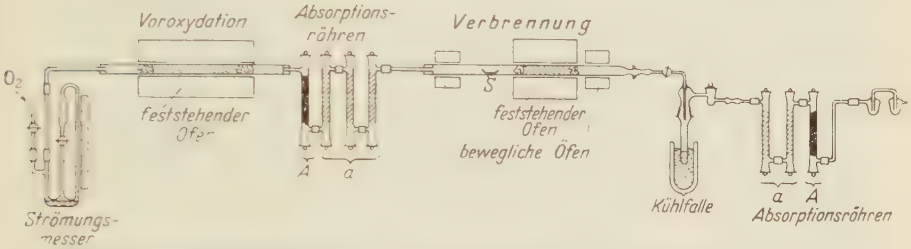


Abb. 1. Verbrennungsapparat für die Tritiumbestimmung nach VIALLARD u. Mitarb.

(bzw. HT oder T_2) durch Zersetzung des gebildeten Wassers an Mg-Spänen. 3. Einfüllung des Gases in die Zähler und 4. Bestimmung der Aktivität. — *Arbeitsvorschrift.* 1. *Verbrennung*: 0,01—0,02 g der Untersuchungssubstanz werden im Schiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt und im vorgereinigten O_2-Strom im Laufe

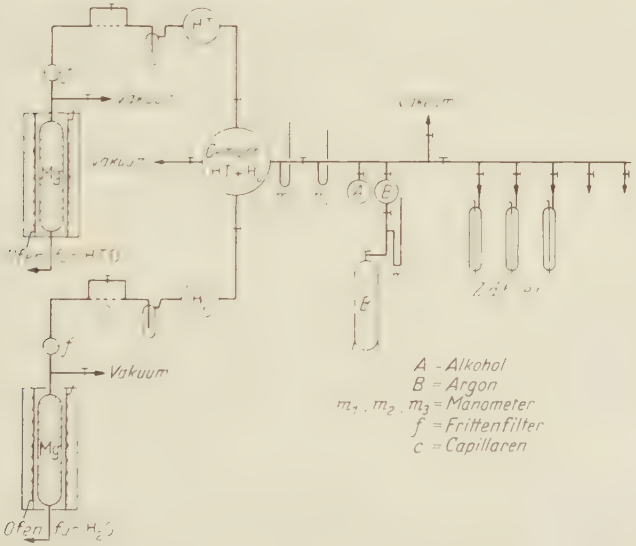


Abb. 2. Apparat zur Reduktion von H_2O und HTO und zur Füllung der Zählrohre nach VIALLARD u. Mitarb.

von 10—120 min verbrannt. Das gebildete H_2O/HTO-Gemisch wird in einer Kühlfalle hinter dem Verbrennungsrohr mit festem CO_2 ausgefroren. Nach Beendigung der Verbrennung wird die Falle abgenommen und an die Reduktionsapparatur (Abb. 2)

[1] Chim. analytique **36**, 102—104 (1954). Fac. des Sciences, Paris.

angeschlossen. 2. *Reduktion.* Die Reduktion erfolgt durch auf 480° C aufgeheizte Mg-Späne nach dem Verfahren von J. W. Knowlton und F. D. Rossini[1]. Hierzu wird das H_2O HTO-Gemisch zunächst ausgefroren und während die Apparatur unter Vakuum steht das Mg in der Hitze entgast. Wenn die Entgasung vollständig aufgehört hat, wird die Reduktionskolonne vom Pumpsystem abgetrennt. Im Verlauf des Wiederaufheizens wird das H_2O HTO-Gemisch aufgetaut, verdampft und durch das Mg reduziert. Die ersten Teile des entwickelten Gases werden zum Durchspülen der Apparatur benutzt; sie werden dann durch rasches Abpumpen entfernt, wobei das übrige H_2O HTO vorübergehend ausgefroren wird. Anschließend wird die Reduktion in gleicher Weise wiederholt. Das entwickelte Gas passiert zur Entfernung von mitgerissenem Mg die Fritte *f*, zur Entfernung von H_2O HTO-Spuren eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und wird in einem Reservoir gesammelt, wobei der Druck im allgemeinen unter 0,1 at bleibt. Eine 2. Reduktionsapparatur gestattet eine Verdünnung des T-haltigen Wasserstoffs mit gewöhnlichem H_2 im Falle zu hoher T-Aktivität des ersteren. 3. *Zählerfüllung.* Die verwendeten Zähler (GM-Zähler mit Mantelkathode) werden an einen Hahnrechen in der üblichen Weise angeschlossen, der mit der übrigen Apparatur so verbunden ist, daß er a) leicht auszupumpen ist und b) die ausgepumpten Gase nicht andere Teile der Apparatur durchlaufen. Das zu untersuchende Gas wird nach dem Evakuieren der Zähler eingelassen, wobei ein Druck von maximal 40 Torr, die obere Grenze der H_2-Konzentration für störungsfreie Arbeiten der Zähler, nicht überschritten werden soll. 4. *Aktivitätsmessung und Analyse der Proben.* Bei Verwendung des üblichen Standardzählgases (10 Torr Alkohol + 90 Torr Argon zeigen die verwendeten Zähler eine Einsatzschwelle bei ungefähr 1000 V und ein Plateau von 500–600 V Länge. Durch $p_{H_2} = 40$ Torr wird die Einsatzschwelle um ~ 300 V erhöht. Die Zählung erfolgt über einen der handelsüblichen Verstärker. Zur Auswertung und Eichung wird mit Hilfe eines Zählers vom effektiven Volumen von 100 ml und einem p_{H_2} = 0,1 Torr ein „charakteristischer Aktivitätskoeffizient" α bestimmt, gemessen in Impulsen/min. Die Aktivität der Proben in μC/l unter Normalbedingungen ist dann gegeben durch $3{,}42 \cdot 10^{-2}\,\alpha$. Die Zahl N der β-strahlenden Teilchen je Liter Gas unter Normalbedingungen ist gegeben durch $N = 7{,}23 \cdot 10^{11}\,\alpha$, für die T-Konzentration in g-Atom je Mol gilt: $a_T = 2{,}69 \cdot 10^{-14}\,\alpha$.— Das beschriebene Verfahren läßt sich durch geringfügige Abänderungen auf die Bestimmung von ^{14}C übertragen. F. Weigel.

Kobalt. *Zum selektiven Nachweis* kann nach G. S. Goldberg[2] die Reaktion mit Thioharnstoff dienen. Man erhält je nach der Co-Konzentration eine grüne bis blaue Färbung. Die Reaktion wird in 3 Ausführungsformen beschrieben: 1. Zerreiben des festen Stoffes (Co- und Na-Nitratgemisch) mit 2–3 Thioharnstoffkristallen; nachweisbar sind 0,31 μg Co bei der Mindestkonzentration 1:460000. 2. Benetzen von Thioharnstoffkristallen mit 1–2 Tropfen der Prüflösung: nachweisbar sind 1,25 μg Co (1:40000). 3. Vermischen von je 1 ml Prüflösung und gesättigter Thioharnstofflösung; Aufziehen der Lösung auf Filtrierpapier und Trocknen des Papierstreifens: nachweisbar sind 2,5 μg Co (1:20000). — Störend wirken: Ni, Cr, Cu durch ihre dem Co ähnliche Färbung, Bi durch intensive gelborange Färbung. Auf Filtrierpapier stören Cu, Ni, Cr nur bei (gegenüber Co) größeren Mengen (nicht mehr beim Mengenverhältnis Co:Ni:Cr ≈ 20:1:1). Es stören nicht: NH_4, Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Ba, Sr, Fe^{II}, Fe^{III}, Zn, Al, Mn, Ag, Hg^{I}, Hg^{II}, Pb, Cd, Sn^{II}, Sb^{III}, Ce^{III}, Zr^{IV}, UO_2^{2+}, Th^{IV}. A. von Wilpert.

[1] J. Res. nation. Bur. Standards **19**, 605 (1937).
[2] Ž. anal. Chim. **9**, 56–57 (1954) [Russisch]. Mediz. Stomatolog. Inst., Leningrad.

Den Nachweis geringer Mengen Kobalt mit Ammoniumthiocyanat mit Hilfe von Ionenaustauschern beschreibt M. Fujimoto[1]. Hierzu bringt man den Probetropfen (0,02 ml) auf eine Tüpfelplatte, fügt einige Körnchen Amberlite IRA-400 (Chlorid-Form) und 1 Tropfen n Ammoniumthiocyanatlösung hinzu und rührt mit einer Platindrahtöse um. Je nach der vorhandenen Kobaltmenge tritt eine klare himmelblaue Farbe der Austauscherkörner nach einigen Minuten oder nach 1 Tage auf, die bei Beleuchtung mit einer Glühbirne (60 Watt) und einer Lupe noch deutlicher sichtbar ist. Die Erfassungsgrenze ist 0,16 μg, die Grenzkonzentration beträgt $1 : 1{,}3 \cdot 10^6$. — Eisen(III) wird durch Kaliumfluorid maskiert. Unter 0,5% Nickel stört nicht. Eine Störung durch Kupfer wird durch Kaliumjodid und Natriumthiosulfat beseitigt. Uranylsalze setzen die Empfindlichkeit herab, der Kobaltnachweis gelingt aber neben einem Blindversuch. Hydroxyl- und Cyanid-Ionen stören, können aber durch n Salzsäure unschädlich gemacht werden. Große Mengen Fluorid, Jodid und Thiosulfat stören nicht, ebensowenig andere Mineralsäuren und Carbonsäuren. R. Klement.

Ein komplexometrisches Verfahren zur Bestimmung von Kobalt und Nickel nebeneinander beschreibt R. Přibil[2]. Das Verfahren beruht auf dem unterschiedlichen Verhalten der Komplexonate des zweiwertigen Nickels und des dreiwertigen Kobalts gegenüber Kaliumcyanid. Die Kobaltverbindung wird nicht angegriffen, während das Nickelkomplexonat quantitativ in den Nickelcyankomplex übergeht unter Freisetzung der äquivalenten Menge Komplexon, die man titrieren kann. Die Nickelbestimmung ist allerdings nur neben kleinen Mengen Kobalt (bis 15 mg) anwendbar. Größere Mengen stören durch ihre blaue Farbe. — *Ausführung.* Man versetzt die schwach saure Lösung der Probe mit einer bekannten Menge Komplexonlösung und titriert den Überschuß mit $MgSO_4$-Lösung gegen Eriochromschwarz T als Indicator zurück (Summe Ni + Co). Nun gibt man 2 bis 3 ml Perhydrol zu, wobei die weinrote Farbe der Lösung infolge Bildung des blauen Kobaltkomplexes violettrot wird. Nach Zugabe von 1 g KCN läßt man 3—5 min stehen und titriert dann mit $MgSO_4$-Lösung auf die ursprüngliche Färbung. — Auf ähnliche Art kann *Zink oder Cadmium neben Kobalt* bestimmt werden, anwesendes *Aluminium* kann dabei mit Triäthanolamin maskiert werden. A. Kurtenacker.

Platinmetalle. *Eine kritische Auswertung der colorimetrischen Methoden zur Bestimmung der Platinmetalle* geben F. E. Beamish und W. A. E. McBryde[3]. Nach einer kurzen Skizzierung der seit etwa einem Jahrhundert angewendeten Methoden wird eine Übersicht der colorimetrischen Verfahren für die 6 Platinmetalle bis etwa zum Mai 1953 gegeben. An Hand von 53 Literaturzitaten seit etwa 1918 wird jede Methode nach ihrem optimalen Konzentrationsbereich, ihrer Spezifität und ihrer praktischen Anwendbarkeit gewertet. A. Schleicher.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **27**, 48—50 (1954). Univ. Tokyo. — Diesen und andere Nachweise, auch von Reduktions-Oxydationsmitteln, hat B. Sansoni schon früher in ähnlicher Weise ausgeführt [Diskussionstagung „Ionenaustausch" 30. 10. 1952, ref. Z. Elektrochem. **57**, 194, 213 (1953); Naturwissenschaften **39**, 281 (1952)]. Nach Sansoni wird zuerst der Austauscher mit dem Reagens behandelt, also z. B. Amberlite IRA-400 mit Thiocyanat. Die gewaschenen Harzkörner, die nahezu farblos sind, werden dann in die zu prüfende Kobaltsalzlösung eingelegt und färben sich gleichmäßig blau mit einer von der vorhandenen Kobaltmenge abhängigen Intensität (d. Referent).

[2] Chem. Listy **48**, 825—827 (1954) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. Pharm. Prag.

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 349—367 (1953). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

Zur schnellen maßanalytischen Bestimmung von Palladium in Schmucklegierungen fällt R. H. Atkinson[1] das Metall als Jodid mit einer Kaliumjodidlösung bekannten Gehalts aus. Der Endpunkt der Titration ist daran zu erkennen, daß bei weiterer Zugabe von KJ in der vorher zentrifugierten Lösung keine Trübung mehr auftritt. Ni, Ir, Pt, Rh, W, Mo, Cu und Sn stören bis zu einer Menge von 5% nicht. — *Analysenbeispiel für eine Legierung mit 95,5 Pd und 4,5% Ru:* Etwa 15 mg Probe werden mit 0,20 ml konz. Salzsäure und 0,04 ml konz. Salpetersäure unter Erwärmen auf 85° C gelöst. Die braunen Dämpfe werden durch einen Luftstrom aus dem Kolben geblasen, 5 ml konz. Salzsäure und 15 ml $FeSO_4$-Lösung (20 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 ml gelöst und mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt) zugegeben und dann mit einer 0,01 n KJ-Lösung titriert. Etwa 0,5 ml vor dem Endpunkt wird der Kolben verschlossen, kräftig (!) geschüttelt und 5 ml der Lösung werden 15 sec lang zentrifugiert. Zur klaren Lösung gibt man 1 Tropfen der KJ-Lösung und beobachtet die Stärke der Trübung. Dann gießt man die Mischung wieder zurück in den Titrierkolben, fügt weiter KJ-Lösung zu, zentrifugiert wieder und wiederholt das Verfahren so oft, bis bei weiterer Zugabe von KJ-Lösung praktisch keine Trübung mehr auftritt. - Die Kaliumjodidlösung wird gegen eine Lösung von Palladiumchlorid mit 1 g Pd *l* eingestellt. G. Denk.

Eine quantitative Farbreaktion für Palladium wurde von R. A. McAllister[2] in Anlehnung an den Mikrotest von Feigl[3] untersucht. Die Reaktion beruht auf der Tatsache, daß beim Durchleiten von Kohlenmonoxyd durch eine leicht saure Palladiumlösung, anschließendem Zusatz von Phosphormolybdänsäure und Erhitzen eine Blaufärbung erhalten wird, welche beim Verdünnen mit Wasser in ein mindestens 30 min stabiles Grün übergeht. Das Beersche Gesetz gilt für den angegebenen Bereich (0,1—0,5 mg Pd je 2 ml Lösung). Die Reaktion ist abhängig von der Menge des vorhandenen metallischen Palladiums, das mit Hilfe von Gummi arabicum als Schutzkolloid bei der Reduktion in fein verteilter Form erhalten wird. Versuche, auf dem gleichen Prinzip eine Kohlenmonoxydbestimmung in Blut (Diffusion des Gases vom Blut in Palladiumchloridlösung) auszuarbeiten, waren nicht erfolgreich. — *Bestimmung von Palladium.* Zu 2 ml der zu untersuchenden Lösung (0,1—0,5 mg Pd), die 0,01 n an Salzsäure ist, gibt man 0,5 ml Gummi arabicumlösung (1 g läßt man 2 Tage in destilliertem Wasser quellen, verdünnt dann auf 100 ml und filtriert) und eine Spur Caprylalkohol. Mit Hilfe einer feinen Capillare leitet man nun 3 min wassergewaschenes Leuchtgas durch, spült die Spitze der Capillare mit 1 ml 0,01 n Salzsäure ab, setzt dann 1 ml 10%ige wäßrige Phosphomolybdänsäurelösung (3 Tage beständig) und 0,5 ml konz. Salzsäure zu, mischt, erhitzt 5 min in einem kochendem Wasserbad und gibt nach raschem Abkühlen 10 ml destilliertes Wasser zu. Die Absorption der grünen Lösung wird unter Verwendung eines Rotfilters gemessen. Als Standard werden entsprechend behandelte Palladiumchloridlösungen verwendet. Heinz Schmidt.

Bei der Trennung des Palladiums von Platin, Rhodium und Iridium mit Dimethylglyoxim stellten G. H. Ayres und E. W. Berg[4] mit spektrographischen Methoden fest, daß 0,1 mg Pd/l entsprechend 10^{-6} Mol/l Palladiumdimethylglyoximat gelöst bleiben. Platin, Rhodium und Iridium werden bei der Abtrennung kleiner Mengen Palladium nicht mitgefällt, bei größeren Palladiummengen (100 mg Pd) tritt eine sehr geringe Mitfällung ein. Das Palladium wurde nach der Vorschrift von Hille-

[1] Analyst (London) **79**, 368—370 (1954). Intern. Nickel Co., Bayonne, N.J.
[2] Analyst (London) **78**, 65—67 (1953). Roy. Samaritan Hosp., Glasgow (England).
[3] Qualitative Analysis by Means of Spot Tests. Elsevier Publ. Co., London, 1939.
[4] Analyt. Chemistry **25**, 980—981 (1953). Univ. Austin, Texas (USA).

BRAND und LUNDELL aus 3%iger salzsaurer Lösung mit einem 10%igen Überschuß einer 1%igen Lösung von Dimethylglyoxim in Äthylalkohol gefällt. Nach 1stündigem Stehen wurde der Niederschlag in einem Glasfiltertiegel gesammelt und mit 3%iger Salzsäure gewaschen. Filtrat und Niederschlag wurden mit einer früher beschriebenen[1] spektroskopischen Methode untersucht. BARBARA GRÜTTNER.

Palladium und Iridium werden durch Ionenaustausch getrennt, indem eine ammoniakhaltige Lösung der Chloride über einen Kationenaustauscher filtriert wird, wie W. M. MACNEVIN und W. B. CRUMMETT[2] gefunden haben. Pd bleibt als $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ zurück, während Ir als $[IrCl_6]^{2-}$ oder $[IrCl_6]^{3-}$ durch die Säule quantitativ hindurchgeht. Pd wird mittels 1 m Salzsäure eluiert. — *Vorschrift.* Die Lösung, die nicht mehr als je 10 mg Metall enthalten soll, wird mehrere Male mit Salzsäure zur Trockene eingedampft, wobei beim letzten Male der Rückstand nicht über 100° C erhitzt werden darf. Die Lösung des Rückstandes in 20 ml Wasser wird mit 5 ml konz. Ammoniak versetzt, umgerührt und auf die Säule mit Amberlite IR 100 gegeben[3]. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 10 ml/min. Die Säule wird mit einer Lösung von Ammoniumhydroxyd und Ammoniumchlorid, je 0,025 m, gewaschen. Das Iridium ist meist nach 50 ml Eluat aus der Säule entfernt, sicherheitshalber wird die doppelte Menge angewendet. Danach wird das Palladium durch 50 ml 1 m Salzsäure verdrängt und die Säule mit 50 ml Wasser nachgespült. Die für die Metalle gefundenen Werte betragen fast 100% der Sollwerte. Palladium wird mit Diacetyldioxim bestimmt, Iridium als Oxydhydrat gefällt und mit Wasserstoff zum Metall reduziert. R. KLEMENT.

Ein photometrisches Verfahren zur Osmiumbestimmung mit Thioharnstoff nach Extraktion des Tetroxydes mit Chloroform haben R. D. SAUERBRUNN und E. B. SANDELL[4] ausgearbeitet. Störungen durch Ruthenium(VIII) werden vermieden, indem dieses durch die Vorbehandlung mit Eisen(II)-sulfat mit dem Osmium gemeinsam reduziert wird. Danach wird mit Salpetersäure nur das Osmium oxydiert und das Ruthenium somit nicht mitextrahiert. Die Extraktion ist unter den angegebenen Bedingungen bei Gehalten von 5—1000 μg Osmium als quantitativ zu bezeichnen und der Destillationsmethode bei der Bestimmung kleinster Gehalte überlegen. — *Ausführung.* Etwa 25 ml mit 5—1000 μg Osmium werden falls das Osmium nicht in achtwertiger Form vorliegt in der Kälte mit 5 ml 6 n Schwefelsäure, 2,5 ml konz. Phosphorsäure und tropfenweise mit 5%iger Kaliumpermanganatlösung bis zur Rosafärbung versetzt, dann wird die Permanganatfärbung durch Zugabe von etwa 25 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat (fest oder in Lösung) beseitigt. Die klare Lösung gibt man in einen Scheidetrichter, fügt unter Kühlen 15 ml konz. Salpetersäure und 10 ml Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt 2 min kräftig. Nach Phasentrennung läßt man den Chloroformextrakt in einen verschließbaren Kolben ab und wiederholt die Extraktion 3—4mal. Zu den vereinigten Extrakten gibt man genau 5 ml 0,1 m, täglich frisch bereitete Thioharnstofflösung in n Schwefelsäure und schüttelt 5 min lang kräftig. Die wäßrige rote Lösung von $Os(NH_2CSNH_2)_6^{3+}$ wird in 10 mm-Schichtdicke bei 480 mμ gemessen. Die Eichkurve stellt man mit Osmiumtetroxydlösung und Thioharnstoffreagens auf. H. POHL.

[1] AYRES, G. H., and E.W. BERG: Analyt. Chemistry **24**, 465 (1952); vgl. diese Z. **139**, 367 (1953).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 323—327 (1954). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

[3] Im Original fehlt eine Angabe über die benutzte Form des Austauschers. Vermutlich ist es die NH_4-Form (der Ref.).

[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 86—90 (1953). Univ. Minneapolis, Minn.

Über die Anwendung organischer Fällungsmittel für die mikrogravimetrische Osmiumbestimmung berichten I. Hoffman, J. E. Schweitzer, D. E. Ryan und F. E. Beamish[1]. Von etwa 50 organischen Verbindungen, die untersucht wurden, erwiesen sich 3 als geeignet, nämlich *Thionalid, Strychninsulfat* und *2-Phenylbenzthiazol*. Die Niederschläge können nicht als Wägekörper dienen, sondern werden im Wasserstoffstrom zum Metall verglüht. — Die Bleiprobe, die Platinmetalle enthält, wird in 40 ml HNO_3 (1 : 1) gelöst, das Osmium abdestilliert und entweder in einer eisgekühlten SO_2-haltigen Salzsäure oder in Bromwasserstoffsäure aufgefangen. Bei der Bestimmung mit Strychninsulfat muß die Lösung schwach sauer oder neutral sein. Man neutralisiert daher in diesem Falle das Destillat mit $NaHCO_3$. 1. *Bestimmung mit Thionalid.* $(NH_4)_2[OsBr_6]$ löst man in 50 ml 0,5 n Salzsäure und läßt einen Überschuß von Thionalid, gelöst in 15 ml Alkohol im Laufe von 30 min zur gelinde siedenden Lösung zutropfen. Damit sich der Niederschlag, der Osmium : Thionalid im Verhältnis 1 : 3 enthält, gut zusammenballt, muß 2 Std gekocht und noch eine weitere Stunde auf dem Wasserbad erhitzt werden, wobei man das verdampfende Wasser wieder ersetzt. Dann filtriert man durch einen, im Wasserstoffstrom zu konstantem Gewicht geglühten Porzellantiegel A 2, spült mit 0,2 n Salzsäure nach, erhitzt den Tiegel erst gelinde im H_2-Strom und glüht schließlich 2 Std mit dem Méker-Brenner. Nach dem Abkühlen in H_2-N_2-Atmosphäre, wird er noch 10 min im Exsiccator und 20 min auf der Wage stehen gelassen. Das Glühen wird bis zur Gewichtskonstanz wiederholt, dann erhitzt man den Tiegel zur Kontrolle an der Luft auf 750° C, wobei eventuelle Verunreinigungen als Rückstand bleiben. Im Filtrat waren stets weniger als 12 Mikrogramm Os zu finden. — 2. *Bestimmung mit Strychninsulfat.* $(NH_4)_2[OsBr_6]$ löst man in 50 ml Wasser und fällt mit einem Überschuß an wäßriger Strychninsulfatlösung. Der rotbraune Niederschlag, der sich rasch zusammenballt, wird mehrere Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, durch einen Porzellantiegel A 2 filtriert, mit 0,02 n Salzsäure gewaschen und unter H_2 vorsichtig erhitzt. — 3. *Bestimmung mit 2 Phenylbenzthiazol.* $(NH_4)_2[OsBr_6]$ löst man in 25 ml 4 n Bromwasserstoffsäure, gibt einen Überschuß von 2-Phenylbenzthiazol, ebenfalls in 25 ml 4 n HBr-Säure gelöst, zu, sammelt den dunkelroten Niederschlag auf einem Porzellantiegel A 2 und spült mit 0,2 n Salzsäure nach. Der Niederschlag, der bei Verwendung von $(NH_4)_2[OsCl_6]$ gelb ist, wird im H_2-Strom geglüht. Da der Niederschlag gelegentlich schmilzt, wird der Tiegel in einen Tiegelschuh gestellt und dieser mitgewogen. G. Denk.

Die Trennung von Rhodium(III) und Iridium(IV) nach der Methode von R. Gilchrist und E. Wilchers[2] haben G. H. Ayres und Ch. M. Maddin[3] verbessert. Man reduziert mit Titan(III)-chloridlösung zum Rhodiummetall und bestimmt die sehr kleine Menge von mitgefälltem Iridium ebenso wie das Rhodium in der Fällung spektrographisch mit Kobalt als Bezugssubstanz unter Verwendung der Linienpaare Rh 3434,9/Co 3455,2 bzw. Ir 2849,7 Co 3455,2. Die Genauigkeit beträgt 2,8%, die Erfassungsgrenze 0,5 p.p.m. (Teile je Million) für Rh bzw. 50 p.p.m. für Ir. Die Trennung des Rhodiums vom Iridium gelingt zu 99,7%. *Ausführung.* Die Rhodium(III) und Iridium(IV) enthaltende Lösung wird mit 3 ml Salpetersäure und 10 ml Schwefelsäure versetzt und 1 min bis zur Nebelbildung erhitzt. Nach dem Abkühlen gibt man 20 ml Wasser zu, läßt wiederum unter Erhitzen stark rauchen, kühlt ab, verdünnt auf 200 ml, erhitzt zum Sieden und gibt nun tropfenweise 20%ige Titan(III)-chloridlösung zu, bis ein Potentialsprung an einem Platin- und Kalomelelektrodensystem auftritt. Hierauf spült man die

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1091—1094 (1953). Univ. Toronto, Ont. (Canada).
[2] J. Amer. chem. Soc. **57**, 2565 (1935); vgl. diese Z. **109**, 123 (1937).
[3] Analyt. Chemistry **26**, 671—674 (1954). Univ. Austin, Tex. (USA).

Elektrode gut ab, kocht die Flüssigkeit mit Filterpapierschnitzeln, filtriert und wäscht die Fällung 10mal mit 2,5%iger Schwefelsäure. Den Niederschlag behandelt man mit 10 ml Schwefelsäure und so viel 3 ml Portionen Salpetersäure, bis alles Papier gelöst ist. Nun erhitzt man stark bis zur Nebelbildung (1 min lang), fügt nach dem Abkühlen 20 ml Wasser und 20 ml Königswasser zu und erhitzt wieder, bis die Entwicklung von Stickoxyden aufhört, raucht dann 1 min stark ab, kühlt wieder und wiederholt die Operation. Die Lösung wird auf 25 ml aufgefüllt und aliquote Mengen werden zur spektrographischen Rhodium- sowie zur spektrophotometrischen Iridiumbestimmung (siehe unten) entnommen. Das Filtrat der ursprünglichen Fällung des Rhodiums wird bis zur Bildung von SO_3-Nebeln eingedampft, auf 25 ml gebracht (unter Zusatz von Co^{II} als Bezugselement) und nun Rh und Ir spektrographisch bestimmt. *Spektrophotometrische Iridiumbestimmung.* Man verwendet die Methode von G. H. Ayres und Q. Quick[1] mit geringfügigen Änderungen. Man versetzt die 5 - 100 p.p.m. Iridium enthaltende Lösung mit einer Mischung aus Phosphor-, Salpeter- und Perchlorsäure, fügt nun auch noch Schwefelsäure zu, bis die Konzentration an ersteren Säuren etwa 20%, die an H_2SO_4 etwa 40% ist, erhitzt 1 Std auf 110° C, dann 40 min auf 150° C, kühlt ab und füllt in einem Meßkolben mit 1%iger Salpetersäure zur Marke auf. Man colorimetriert bei 556 mμ.

K. Brodersen.

Nach A. D. Maynes und W. A. E. McBryde[2] können *Iridium und Rhodium* nebeneinander colorimetrisch bestimmt werden. Die Iridiumbestimmung erfolgt durch Messung der roten Farbe, die sich bei der Oxydation der Iridiumsulfatlösungen mit Cer(IV)-sulfat entwickelt. Nach Zerstören der roten Färbung und Überführen der Sulfate in Chloride bestimmt man Rhodium nach dem Zinn(II)-chloridverfahren. Das Lambert-Beersche Gesetz ist für Iridium im Bereich 20 bis 75 μg ml, für Rhodium im Bereich 0—40 μg/ml erfüllt. Der relative Fehler beträgt bei beiden Bestimmungen etwa 0,6%. Die Färbungen sind 24 Std konstant. Bis 40 μg Platin ml stören nicht. 35 μg Pd ml verursachen inkonstante und zu niedrige Ergebnisse. *Ausführung.* Die Lösung mit maximal 5 mg Ir und 1 mg Rh bringt man auf ein Volumen von etwa 20 ml, fügt 6 ml konz. Schwefelsäure zu, raucht so lange ein (15 -20 min), bis die Lösung farblos geworden ist, gibt nach dem Abkühlen vorsichtig 35 ml Wasser zu, erhitzt die Lösung für 5 - 10 min auf 90 - 92° C und setzt 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung unter Rühren zu. Das bedeckte Becherglas wird nun mindestens 6 Std bei 92 - 2° C erhitzt, abgekühlt und die Lösung im 50 ml-Meßkolben aufgefüllt. Die Messung erfolgt bei 510 mμ in 10 mm-Küvetten gegen Wasser. Anschließend dampft man die gesamte Probelösung auf etwa 10 ml ein, fügt 0,1 - 0,2 g Na_2SO_3 zu (die rote Lösung wird blau und schließlich farblos), raucht dann auf 1 - 2 ml ein, gibt nach dem Abkühlen 20 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung zu und dampft bei 100 - 115° C zur Trockne. Man nimmt den Rückstand mit 5 - 7 ml Wasser auf, setzt 10 ml 10%ige Zinn(II)-chloridlösung (in 2 n Salzsäure) zu und erhitzt etwa 1 Std und 20 min in einem siedenden Wasserbad. Nach dem Abkühlen spült man mit 2 n Salzsäure in einen 50 ml Meßkolben über und mißt bei 470 mμ in 10 mm-Küvetten gegen Wasser. Die Eichkurven für beide Bestimmungen werden mit Iridium- bzw. Rhodiumtestlösungen unter den gleichen Bedingungen aufgestellt, wobei die angegebenen Erhitzungszeiten möglichst genau eingehalten werden müssen, um konstante Färbungen und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Iridiumeichkurve reicht von 0 - 75 μg Ir/ml, die Rhodiumkurve von 0—10 μg/ml. Für beide wird das Lambert-Beersche Gesetz erfüllt.

[1] Analyt. Chemistry **22**, 1403 (1950); vgl. diese Z. **133**, 453 (1951).

[2] Analyst (London) **79**, 230—238 (1954). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

Die Trennung von Platin und Palladium und ihre colorimetrische Bestimmung mit p-Nitrosodimethylanilin beschreiben J. H. Yoe und J. J. Kirkland[1]. *Ausführung.* 1. *Additive Methode.* (Für Proben mit Pt : Pd 10 : 1 bis 60 : 1). Die Probe mit 12—40 μg Pd wird auf einen p_H-Wert zwischen 2 und 3 eingestellt und auf 10 ml verdünnt. Dann fügt man 1 ml konz. Natriumacetat-Salzsäurepufferlösung von p_H 2,2 $\pm$ 0,2 zu und versetzt anschließend mit 1,00 ml 0,5%iger alkoholischer p-Nitrosodimethylanilinlösung, dann mit 5 ml Waschlösung (absoluter Alkohol oder H_2O, je nach Arbeitstechnik) läßt 5 min bei Raumtemperatur stehen, füllt mit 95%igem Alkohol im 50 ml-Meßkolben zur Marke auf und bestimmt die Absorption der orangeroten Färbung gegen einen Blindansatz bei 525 mμ in 10 mm-Küvetten. Eine andere Einwaage der Probe wird wie oben beschrieben behandelt; nach Reagenszugabe werden 5 ml H_2O zugesetzt; 20 min wird nun bei 100° C bzw. bei 5 ml absolutem Alkohol 60 min auf 80° C erhitzt. Danach wird sofort auf 20° C abgekühlt, mit 95%igem Alkohol im 50 ml-Meßkolben aufgefüllt. Die Messung der Summe Palladium + Platin erfolgt gegen einen genau so behandelten Blindansatz bei 525 mμ in 10 mm-Küvetten. Zur Berechnung des Platingehaltes wird von dem zuletzt abgelesenen Meßwert der für das Pd ermittelte Wert abgezogen. 2. *Differentialmethode* (für Proben mit größerem Pd-Gehalt). Die Vorbereitung der Lösung ist die gleiche wie unter 1., nur wird eine erhitzte Lösung, die eine bekannte Menge Palladium enthält, bei der Messung der Farbintensität des Platinkomplexes als Vergleichslösung benutzt. Die Vergleichslösung soll die gleiche oder etwas kleinere Pd-Konzentration besitzen wie die zu untersuchende Lösung. 3. *Abtrennung des Palladiums von Platin durch Extraktion des Palladium-p-Nitrosodimethylanilinkomplexes* (für Proben mit verhältnismäßig großen Pd-Gehalten). 10 ml Probelösung (mit maximal 500 μg Pd) werden bei p_H 2—3 mit 0,5 ml 0,5%iger alkoholischer Reagenslösung und 5 ml Äthanol in einem Scheidetrichter versetzt und 5 min unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, dann extrahiert man den orangeroten Komplex mit 10 ml Chloroform. Die wäßrige Phase wird nochmals wie beschrieben mit Reagens behandelt und mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte, die das Palladium enthalten, bzw. die wäßrige Phase, die das Platin enthält, werden zur Trockne gedampft und erhitzt, bis keine grünen Dämpfe mehr entweichen, mit 5 ml rauchender Salpetersäure nochmals zur Trockne eingedampft. Anschließend wird mit 5 ml rauchender Salpetersäure aufgenommen und auf 2 ml eingeengt. Jetzt fügt man tropfenweise vorsichtig 30%iges Wasserstoffperoxyd zu, bis die Lösung farblos ist, dampft zur Trockne, nimmt dreimal hintereinander mit 5 ml Salzsäure auf und verdampft jedesmal zur Trockne. Kurz vor dem letzten Eindampfen fügt man 5 Tropfen 1%ige Natriumhydrogensulfitlösung zu. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung auf p_H 2—3 eingestellt und auf ein entsprechendes Volumen verdünnt. In entsprechenden Abnahmen werden Palladium und Platin bestimmt, wie im folgenden Referat[2] angegeben ist. — 4. *Bestimmung von Pt und Pd nach Abtrennung von anderen Platinmetallen.* 5 ml Probelösung mit je 100—200 μg Pd und Pt werden in einem Scheidetrichter mit 5 ml konz. Salzsäure und 4 ml 2%iger Kaliumjodidlösung versetzt, 5 min unter mehrfachem Umschütteln stehengelassen. Jetzt fügt man zur braunroten Lösung 2 ml 1%ige Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung zu, schüttelt gelegentlich durch und läßt weitere 5 min stehen. Die weiße oder cremefarbige Lösung wird nun 2 mal mit je 5 ml Chloroform extrahiert. Die Reduktion mit Kaliumjodid und die Carbaminatextraktion werden wiederholt, die vereinigten Extrakte zur Trockene gedampft und nach der beschriebenen Methode verascht. Die Bestimmung von Pd und Pt wird dann anschließend nach 1. durchgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1335—1339 (1954). Univ. Charlottesville, Virginia (USA).
[2] Kirkland, J. J., and J. H. Yoe: Analyt. Chem. **26**, 1340 (1954); vgl. folg. Referat.

Die spektrophotometrische Bestimmung von Platin mit p-Nitrosodimethylanilin ist nach J. J. KIRKLAND und J. H. YOE[1] empfindlicher als irgendein anderes Bestimmungsverfahren für Platin. In 1 cm-Küvette können noch 0,015 μg Pt/ml bestimmt werden. Die Färbungen sind mindestens 24 Std konstant und erfüllen von 0,015–2,4 μg ml das LAMBERT-BEERsche Gesetz. Der maximale Analysenfehler wird mit 1,4% für die 85° C-Methode bzw. 3% für die 100° C-Methode angegeben. Von den Platinmetallen dürfen je Milliliter 0,02 μg Pd, 0,05 μg Ru und Rh, 0,07 μg Os, 0,08 μg Ir anwesend sein, während von anderen Metallen 1,5 μg Au, 0,6 μg Fe, 1,2 μg Cu je ml sowie große Mengen Te, Cr, Ni, Co nicht stören. Die Reaktion verläuft mit 2wertigem und mit 4wertigem Platin. — *Ausführung. 85° C-Methode.* Die Platinchloridlösung (mit 35—120 μg Pt) wird in einem 50 ml-Meßkolben mit n Natronlauge bzw. Salzsäure auf p_H 2–3 eingestellt, 1 ml Pufferlösung (50 ml 4 m Natriumacetatlösung und 53 ml 4 m Salzsäure, p_H: 2,2–0,2), 1 ml 0,5%ige p-Nitrosodimethylanilin in absolutem Äthylalkohol werden zugefügt und die Gefäßwände mit 5 ml frischem absolutem Alkohol abgespült. Jetzt erhitzt man die Lösung 60 ± 5 min lang auf 85 ± 2° C, danach wird die Lösung schnell gekühlt und mit 95%igem Äthylalkohol bis zur Marke aufgefüllt. Daneben durchläuft ein Chemikalienblindansatz den gleichen Arbeitsgang, gegen den die orangerote Lösung bei 525 mμ in 10 mm-Küvetten gemessen wird. — *100° C-Methode.* Die Vorbereitung der Lösung geschieht wie vorher beschrieben, nur wird der Kolben nicht mit 5 ml Alkohol, sondern mit 5 ml Wasser abgespült und man erhitzt 20–2 min im kochenden Wasserbad. Die Messung erfolgt wie beschrieben. Die einzelnen Eichkurven werden mit Platintestlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. H. POHL.

Als empfindliche spektrophotometrische Bestimmungsmethode für Platin schlagen J. J. KIRKLAND und J. H. YOE[2] auch die Messung des scharfen Absorptionsmaximums der Chlorid-Lösung im UV-Gebiet bei 262 mμ vor; das Maximum ist für das $PtCl_6^{2-}$-Ion charakteristisch. Im p_H-Bereich 3,5—6 ändert sich die Intensität des Maximums sehr wenig. Man arbeitet zweckmäßig bei p_H 5 in acetatgepufferten Lösungen. (Phthalatpuffer sind wegen ihrer starken UV-Eigenabsorption ungeeignet.) Das BEERsche Gesetz ist erfüllt. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,017 μg Pt/ml, die genauesten Werte (± 1% Fehler) werden im Bereich 3–11 μg Pt/ml erhalten. Die Bestimmung von 10 μg Pt/ml wird nicht wesentlich beeinflußt, wenn 0,05 μg Rh, 0,08 μg Ru, 0,1 μg Pd, 0,3 μg Ir oder 5 μg Os je Milliliter anwesend sind. Das $PtCl_4^{2-}$-Ion hat bei 262 mμ eine zu vernachlässigende Absorption, daher kann das Verfahren auch zur Bestimmung dieses Ions aus der Differenz von Gesamtplatingehalt und $PtCl_6^{2-}$-Gehalt bestimmt werden. A. KURTENACKER.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Ein Apparat zur nassen Veraschung von organischem Material wird von P. O. BETHGE[3] beschrieben. Abb. 1 gibt eine Skizze der Halbmikroausführung des Apparates, der mit einigen Änderungen auch in Makroausführung hergestellt wird

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1340—1344 (1954).

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 441—445 (1953).

[3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 317–320 (1954). Swedish Forest Res. Lab., Stockholm (Schweden).

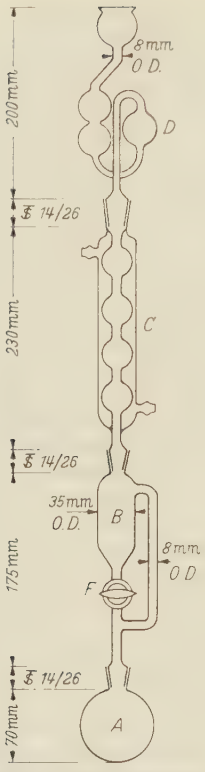


Abb. 1. Apparat zur nassen Veraschung nach BETHGE.

(Fa. Werner-Glas, Slöjdgatan 1, Stockholm). Der Apparat besteht aus 4 Teilen, nämlich dem Reaktionsgefäß *A*, das auch als zweihalsiger Kolben ausgeführt wird, wenn Reagenszusatz während der Verbrennung erwünscht ist, dem Rückflußsammler *B*, dem Rückflußkühler C und dem Oberteil *D*. Bei geschlossenem Hahn *F* kann das Rückflußdestillat gesammelt und eventuell getrennt untersucht werden. Der Apparat ist vom Verf. bisher hauptsächlich für die *Bestimmung von kleinen Mengen Schwefel* nach Veraschung mit Perchlorsäure-Salpetersäure benutzt worden. Die Durchführung der Veraschung ist im Original beschrieben. A. KURTENACKER.

Über Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen mit Hilfe der funktionellen Gruppen berichtet S. VEIBEL[1] im Rahmen eines Vortrages unter Hinweis auf zahlreiche frühere eigene Veröffentlichungen. Es werden Nachweis- und Bestimmungsmethoden für *tertiäre Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Amine, Imine* und *Amide* beschrieben. Sehr ausführlich wird der Einfluß der Struktur auf die Acidität bzw. Basizität der *Pyrazolone* behandelt. Die vielen Einzelheiten mögen aus dem Original entnommen werden.

A. KURTENACKER.

Über die polarographische Bestimmung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen organischer Substanzen haben C. RICCIUTI, C. O. WILLITS, H. B. KNIGHT und D. SWERN[2] in Ergänzung früherer Untersuchungen[3] nunmehr auch die Polarographie α,β-ungesättigter Anhydride in der von W. R. LEWIS

Verbindung	Halbstufenpotential	Verbindung	Halbstufenpotential
Benzoesäureanhydrid . .	— 1,62	Dimethylphthalat . . .	—
Benzoesäure	— *	Monocyclohexylphthalat	— 1,56
Methylbenzoat		Maleinsäureanhydrid . .	0,72
Crotonsäureanhydrid . .	1,62		— 1,38
Crotonsäure	—	Maleinsäure	— 0,84
Methylcrotonat	—		— 1,33
Phthalsäureanhydrid . .	1,12	Di-2-äthylhexylmaleat .	1,30
Phthalsäure		Butylester d. Aconit-	
Monomethylphthalat . .	— 1,48	säureanhydrids	— 0,77
		Aconitsäure	1,24
		Citraconsäureanhydrid .	— 0,84

* Keine Stufe zwischen 0 und —2,0 V.

[1] Chim. analytique **36**, 145—152 (1954). Techn. Univ. Kopenhagen (Dänemark).
[2] Analyt. Chemistry **25**, 933—935 (1953). East. Region. Res. Lab., Philadelphia.
[3] WILLITS, C. O., C. RICCIUTI, H. B. KNIGHT and D. SWERN: Analyt. Chemistry **24**, 785 (1952).

und F. W. Quackenbush[1] angegebenen Leitsalzlösung (0,3 m Lithiumchlorid im Methanol-Benzolgemisch 1 : 1) beschrieben. Die in der Tabelle angegebenen Anhydride sind demnach in begrenzten Konzentrationsbereichen analysierbar, trotzdem die Stromspannungskurven vielfach stark ausgeprägte Maxima aufweisen, die sich durch Gelatine oder Methylrot nicht unterdrücken lassen. In derartigen Fällen ist jedoch die Höhe des dem Maximum folgenden Minimums der Konzentration proportional. Zufolge der Tabelle lassen sich die Anhydride auch in Gegenwart der entsprechenden gesättigten Anhydride, Säuren oder Ester polarographieren, sofern nicht z. B. Maleinsäureanhydrid neben dem Butylester des Aconitsäureanhydrids vorliegt, deren Halbstufenpotentiale sich überlagern. Maleinsäure allein stellt eine Ausnahme dar. Analysen an Gemischen von Maleinsäure- und Phthalsäureanhydrid in etwa vergleichbaren Mengen lassen sich auf $\pm 4\%$ genau ausführen. Hierbei tritt der interessante Effekt auf, daß ein bei reinen Phthalsäureanhydridlösungen auftretendes ausgeprägtes Maximum bei Anwesenheit von Maleinsäureanhydrid nicht mehr zu beobachten ist. K. Cruse.

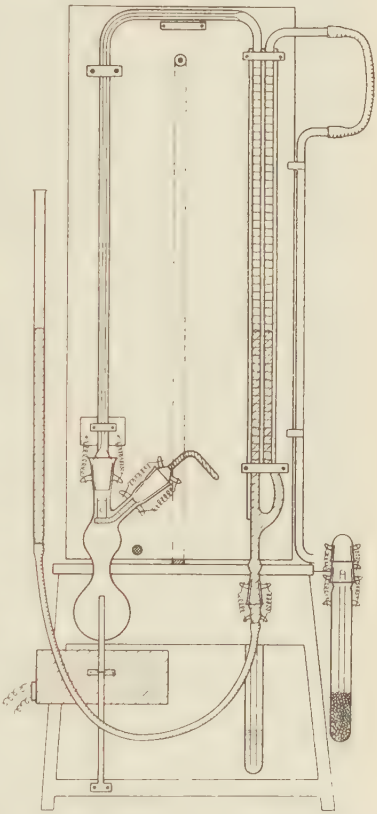


Abb. 2. Apparat zur katalytischen Hydrierung ungesättigter organischer Verbindungen nach Colson.

Ungesättigte organische Verbindungen. *Einen verbesserten Apparat zur Mikrobestimmung* durch katalytische Hydrierung nach I. B. Johns und E. J. Seiferle[2] beschreibt A. F. Colson[3] (Abb. 2). Man kann mit Hilfe dieser Vorrichtung feste oder flüssige Substanzen bei Temperaturen von 0—50° C hydrieren. Durch Vereinfachung des ursprünglichen Apparates und Einstellen in einen Raum konstanter Temperatur kann die Genauigkeit der Bestimmung des absorbierten Wasserstoffs gesteigert werden. Diese beträgt $\pm 2\%$. Das Manometer faßt 5 ml, besitzt 0,02 ml-Teilstriche und ist durch eine Capillare von 1 mm Durchmesser mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Das rechts unten befindliche Gefäß enthält neben Glasperlen die gleichen Substanzen wie das Reaktionsgefäß. So wird bewirkt, daß auch im rechten Schenkel des Manometers die gleichen Sättigungsverhältnisse des Wasserstoffgases herrschen.

Eine Methode zur Bestimmung ungesättigter organischer Verbindungen (Äthylene) durch Titration mit Quecksilber(II)-acetat in methanolischer Lösung beschreibt M. N. Das[1]. Man gibt einen Überschuß eingestellter Quecksilber(II)-acetatlösung

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **26**, 53 (1949).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 841 (1941).

[3] Analyst (London) **79**, 298—303 (1954). Imper. Chem. Ind. Res. Dptm., Northwich, Ches. (England).

zu und titriert mit Salzsäure in Propylenglykol-Chloroformlösung nach S. R. Palit[2] zurück. Die Differenz der Millimole Quecksilberlösung und der Millimole Säure ergibt dabei die Millimole der Doppelbindungen der Substanz. Die Genauigkeit ist —0,8 bis 4%. — *Ausführung.* Die methanolische 0,25 n Quecksilber(II)-acetatlösung stellt man sich durch Lösen von 20 g $Hg(CH_3COO)_2$ in 500 ml CH_3OH und 1 ml Eisessig und anschließende Filtration her. Diese Lösung wird eingestellt durch Titration mit 0,1 n glykolischer Salzsäurelösung in einem Gemisch aus Propylenglykol/Chloroform (1:1) als Lösungsmittel unter Verwendung von Thymolblau als Indicator. — Etwa 2 Millimole der ungesättigten organischen Verbindung läßt man mit 20—25 ml der Quecksilber(II)-acetatlösung bei 30° C 10—30 min lang stehen, verdünnt mit 25 ml Propylenglykol/Chloroformgemisch und titriert mit glykolischer Salzsäure und Thymolblau (0,2%ige äthanolische Lösung) als Indicator. Am Endpunkt der Titration tritt Farbänderung von Gelb nach Rot ein. Die Herstellung der 0,1 n glykolischen Salzsäure geschieht durch Zufügen von 8—9 ml konz. Salzsäure zu dem Propylenglykol/Chloroformgemisch und Einstellung mit der Quecksilberlösung.

Eine Methode zur Bestimmung kleinster Bromzahlen (0,0001—1,00), die zur Bestimmung von ungesättigten Verunreinigungen in organischen Stoffen verwendet werden kann, geben V. W. Reid und J. D. Beddard[3] an. Man verwendet verdünnte, am besten essigsaure Bromlösung. Substitutionsreaktionen vollziehen sich in den verdünnten Lösungen nicht, also sind auch keine Korrekturen notwendig. Die Einwaage richtet sich nach der zu erwartenden Bromzahl: sie beträgt 1 g bei Bromzahlen von 1,0—0,1, 10 g im Bereich von 0,1—0,01, 50 g im Bereich von 0,01 bis 0,001 und 100 g im Bereich der Bromzahl von 0,001—0,0001. Man kühlt die eingewogene Probe in einem verschlossenen Jodzahlkolben 10 min lang mit Eiswasser, gibt 10 ml einer essigsauren Bromlösung (man löst 0,75 ml Brom in 2,5 l Eisessig und verdünnt soweit, daß 20 ml dieser Lösung 20—25 ml einer 0,01 n Thiosulfatlösung äquivalent sind) zu und läßt weitere 3 min im Eisbad stehen. Nach dem Zufügen von 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung und 100 ml Wasser titriert man mit 0,01 n Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator. Eine Blindbestimmung ist erforderlich. Die Genauigkeit beträgt bei Bromzahlen von etwa 0,1 einige Zehntel Prozent, bei kleinen Bromzahlen etwa ± 2%. K. Brodersen.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Eine vereinfachte Methode für die Wasserbestimmung nach Karl Fischer geben A. R. Martin und A. C. Lloyd[4] an und bestimmen so den *Wassergehalt in „wasserfreien" Reinigungsmitteln.* Das Karl Fischer-Reagens wird in 2 getrennten Lösungen verwandt, als Standardsubstanz dient eine Lösung von Wasser in

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1086—1087 (1954). Indian Assoc. for the Cultivation of Science, Calcutta (Indien).

[2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 246 (1946); vgl. diese Z. **128**, 320 (1948).

[3] Analyst (London) **79**, 456—458 (1954). Photochemicals Ltd., Urmston, Manchester (England).

[4] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **30**, 594—597 (1953). National Institute of Drycleaning, Silver Spring, Maryland (USA).

trockenem n-Propanol. Das für das Reagens benötigte Methanol wird direkt einem Vorratsgefäß mit synthetischem Methanol entnommen. Es ist dann trockner, als wenn man es mit Magnesiummethylat getrocknet hat. — *Ausführung.* Lösung A wird hergestellt, indem man 190 g flüssiges SO_2 in 950 ml Methanol laufen läßt, dazu gibt man 950 ml gereinigtes Pyridin; die Lösung sieht hellgelb aus. Lösung B besteht aus Methanol, das 45 g resublimiertes Jod je Liter enthält. Die Flasche soll ganz voll sein. Nach einigen Tagen dekantiert man die Lösung von unlöslichen Partikeln in das Bürettenreservoir. Man benutzt für jede Lösung eine Bürette, die mit einem Reservoir in Verbindung steht. Die Luft, welche in die Büretten gelangt, muß konz. Schwefelsäure und ein Rohr mit „Drierite" passieren. Die Bürettenspitzen sind durch Gummistopfen gesteckt, an die man die Titrationsgefäße ansetzt. Die Einstellung der Lösung B erfolgt, indem man 10 ml Lösung A vorlegt und mit B titriert, bis die chromgelbe Farbe in bernsteinfarben umschlägt, dann gibt man 60—70 mg Wasser (genau abgewogen) in die Mischung und titriert wieder auf bernsteinfarben. Die Lösung B ist nun eingestellt, man titriert gleich darauf eine Lösung von Wasser in n-Propanol, die dann in Zukunft als Standardlösung dient. Der Titer der Standardlösung muß alle Monat gestellt werden, der Titer der Lösung B täglich. Die Bestimmung von Wasser in Reinigungsmitteln erfolgt auf die gleiche Weise wie bei der Einstellung der Lösung B beschrieben. Jede Analyse dauert 3—4 min. Die Genauigkeit der Methode hängt von der Reproduzierbarkeit des Endpunktes ab. Sie ist um so besser, je geringer das Endvolumen im Titrationsgefäß ist. Bei einem Verbrauch von 20 ml der Lösung B mit dem Titer 3 mg H_2O ml ist der Endpunkt innerhalb 0,05 ml reproduzierbar.

Barbara Grüttner.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit in festen Stoffen, die in Wasser unlöslich sind, besonders zum Studium der hochmolekularen Verbindungen, verwenden R. Viallard und Marchetti[1] den Austausch mit schwerem Wasser unter Bildung von HOD. Die dabei auftretende Dichteänderung wird nach der von R. Viallard[2] beschriebenen Methode mit einem Schwimmer von bekanntem spez. Gew. gemessen. Die Substanz (*Kautschuk, Perbuna*) wird mit Alkohol und destilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und dann in ein Zweischenkelrohr gebracht, in dem sich das schwere Wasser befindet, welches auf konst. Temperatur gehalten wird. Die Einstellung des Gleichgewichts dauert meist mehrere Tage. — Ebenso kann die Adsorption von Wasser an der Oberfläche, z. B. bei *Plexiglas* gemessen werden. Bei Substanzen mit austauschbaren H-Atomen, wie Cellulose, kann man zeitlich 2 Vorgänge unterscheiden, den rasch verlaufenden Austausch mit der Feuchtigkeit und den langsameren mit den beweglichen H-Atomen der Cellulose. G. Denk.

Um in Salzhydraten die anhaftende Feuchtigkeit zu bestimmen, extrahieren J. V. Karabinos, G. E. Bartels und A. T. Ballun[3] die Substanz mit Dioxan und ermitteln dann darin das Wasser nach dem Verfahren von Karl Fischer. *Ausführung.* 10 g des Salzes schüttelt man 7 min mit 50 ml Dioxan, läßt 3 min absitzen, gibt 10 ml der klaren überstehenden Lösung in 50 ml Methanol, welches mit dem Karl Fischer-Reagens bis zum Endpunkt titriert war und titriert die nun entfärbte Lösung wieder bis zum gleichen Endpunkt. Mit 10 ml Dioxan wird ein Blindwert ermittelt. G. Denk.

Die Wasserbestimmung in leicht hydrolysierbaren Fluoriden (hydratisiertem Uran(IV)- oder Thoriumfluorid) kann nach J. G. Feibig und J. C. Warf[4]

[1] Chim. analytique **36**, 214—217 (1954).
[2] Bull. Soc. chim. France **16**, 265 (1949).
[3] Chemist-Analyst **43**, 37—38 (1954). Blockson Chemical Co., Joliet, Ill. (USA).
[4] Analyt. Chemistry **26**, 927—928 (1954). State College, Ames, Iowa (USA).

befriedigend durchgeführt werden, wenn man die Probe im Stickstoffstrom erhitzt und die entweichenden Gase über erhitztes Natriumcarbonat leitet. Dieses setzt sich mit dem durch Hydrolyse entstandenen Fluorwasserstoff unter Rückbildung von Wasser um. — *Ausführung.* Der Apparat besteht aus zwei durch ein konisches Zwischenstück miteinander verbundenen Nickelröhren von 15 bzw. 19 cm Länge und 1,2 bzw. 2,5 cm ⌀. Die vordere Röhre ist durch einen einbohrigen Gummistopfen verschlossen, durch den Stickstoff eingeleitet wird. Das rückwertige Rohr ist durch Gummistopfen mit dem Absorptionsgefäß für Wasser verbunden. Wasserdurchströmte Kupferschlangen schützen die Gummistopfen gegen zu starke Erhitzung. 1—10 g der zu untersuchenden Probe werden in einem Nickelschiffchen in das vordere Rohr eingeschoben, das auf 500° C erhitzt wird. Das rückwärtige Rohr wird mit 1—2 mm großen Stückchen von geschmolzenem Natriumcarbonat beschickt und auf 300° C erhitzt. Das Rohrende hält man mit Hilfe der Kühlung auf 60—70° C. Der Stickstoffstrom wird auf 40—50 ml/min eingestellt. Man setzt das Erhitzen unter Durchleiten des Gasstromes 1 Std oder länger fort und fängt das Wasser in dem mit Anhydron beschickten Absorptionsgefäß auf. Von dem gefundenem Wassergewicht ist der Blindwert der Apparatur abzuziehen, der etwa 0,1—0,2 mg beträgt. A. Kurtenacker.

Über die photometrische Bestimmung größerer Eisenmengen in Eisenerzen mit Diacetyldioxim berichten J. P. Mehlig und D. M. Robertson[1]. Die Intensität der Farbe wächst mit steigendem p_H-Wert, erreicht nach 15 min bei p_H-Werten von 9,2—9,8 ihr Maximum und bleibt 24 Std stabil. Gemessen wird bei 525 mμ im Maximum der Absorption. Das Beersche Gesetz ist erfüllt. Die in Eisenerzen vorkommenden störenden Ionen werden durch die Fällung mit Ammoniak entfernt. Die Reduktion des Eisens muß in saurer Lösung erfolgen. Beim Alkalischmachen muß Diacetyldioxim bereits zugegen sein. — *Ausführung der Bestimmung.* Man löst etwa 0,4 g Eisenerz in 25 ml 12 n Salzsäure und erwärmt, filtriert von etwa abgeschiedener Kieselsäure ab, wäscht gut nach und füllt das Filtrat in einem 1 l-Meßkolben mit ausgekochtem Wasser auf. Davon pipettiert man 1 ml in einen 100 ml-Meßkolben, setzt 10 ml Wasser, 2 ml 10%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 22,5 ml 20%ige Ammoniumchloridlösung und 2 ml Diacetyldioximlösung (3 g Reagens in 100 ml 95%igem Äthanol gelöst) zu, schüttelt und versetzt vor dem Auffüllen auf 100 ml noch mit 10 ml konz. Ammoniaklösung. Der Prozentgehalt Eisen der Erzprobe wird durch Vergleich der Extinktionen der Meß- und der unter gleichen Bedingungen hergestellten Standardlösungen berechnet. Verglichen mit den Analysenergebnissen, die durch Dichromattitration erhalten wurden, ergaben sich Fehler von maximal 0,05% Fe. H. Specker.

Über die photometrische Bestimmung des Kupfergehaltes eines Eisenmeteoriten als Kupferpyridinrhodanidkomplex, $[CuPy_2][SCN]_4$, berichten H. Titze und F. Hecht[2]. *Ausführung.* 0,3—0,4 g Meteorit werden in konz. Salzsäure und Perhydrol in Lösung gebracht, mit 1 g Ammoniumchlorid versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 10 ml 2 n Monochloressigsäure aufgenommen und mit 10 ml 1 n Natriumacetatlösung und 0,5 ml Perhydrol versetzt. In die 25—30 ml betragende Lösung (p_H 2,65) wird $1^1/_2$—2 Std Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man läßt über Nacht absetzen, filtriert, wäscht aus und verascht. Das Filtrat wird auf 25 ml eingeengt, mit 0,7 ml Perhydrol versetzt und nochmals mit H_2S behandelt. Der Glührückstand wird nun 2mal mit 2 ml Salzsäure aufgenommen und auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Anschließend

[1] Chemist-Analyst **43**, 32—33 (1954). State College, Corvallis, Or. (USA).
[2] Mikrochimica Acta (Wien) **1954**, 453—459. Univ. Wien.

nimmt man den Rückstand mit 0,5 ml Salzsäure auf, verdünnt auf 5 ml und setzt 2 ml Ammoniak (D 0,96) zu. Der Eisenhydroxydniederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, gelöst und wiedergefällt. Die vereinigten Filtrate dampft man auf wenige ml ein und spült sie mit wenig Wasser in einem Scheidetrichter über. Man versetzt nacheinander mit 0,2 ml Essigsäure (D 1,040), 0,15 ml 40%iger NH_4SCN-Lösung, 0,15 ml Pyridin, vermischt weiterhin mit 2 ml Chloroform und schüttelt kräftig durch. Die grüne Chloroformphase wird gegen Chloroform unter Verwendung von Rotfilter gemessen (z. B. im Mikrocolorimeter nach KRUMHOLZ). Daneben wird durch einen Blindansatz der Kupfergehalt der Chemikalien ermittelt und abgezogen. Die Eichkurve wird mit Kupfertestlösung von 20—220 μg Cu unter den gleichen Bedingungen aufgestellt. Der Kupfergehalt des Mount Joy-Eisenmeteoriten ergab 0,032 ± 0,002%. Nickel stört diese Bestimmung nicht. H. POHL.

Zur Gesamtphosphatbestimmung in phosphorsäurehaltigen Produkten hat J. T. R. ANDREWS[1] die potentiometrische Titration mit Natronlauge verwendet. Man bringt die Probe als Phosphorsäure zur Analyse, neutralisiert mit Lauge auf p_H 4,2 (NaH_2PO_4-Stufe) und titriert nun mit 0,5 oder 1 n Natronlauge auf p_H 8,7 (Na_2HPO_4-Stufe). Außer der potentiometrischen Titration mit Kalomel- und Glas-Elektroden ist auch die visuelle Titration mit einem Mischindicator verwendbar. Dieser besteht aus 32 ml 0,05%iger wäßriger Methylorangelösung, 32 ml 0,5%iger Phenolphthaleinlösung in 50%igem Alkohol, 8 ml 0,04%iger wäßriger Thymolblaulösung, 4 ml 0,1%iger wäßriger Methylenblaulösung und 24 ml 95%igem Alkohol. Man nimmt 3 ml Indicatorlösung auf 250 ml Titrationsvolumen, bereitet den Indicator jedoch wöchentlich frisch. Die Farben bei den beiden Endpunkten ändern sich von grau nach grün bzw. von rosa nach purpur. K. BRODERSEN.

Den Phosphatgehalt in Phosphaten bestimmen A. GEE und V. R. DEITZ[2] durch Messungen des *Phosphormolybdovanadatkomplexes* nach der Methode der *Differentialspektrophotometrie*[3]. *Ausführung.* In einen 25 ml-Meßkolben mit 1,0 bis 1,4 mg P_2O_5 als Orthophosphat und einem Säuregehalt von 0,2 Milliäq. in 10 bis 20 ml Wasser gibt man 2,00—0,05 ml Reagens (A: 80 g Ammoniummolybdat · [4 H_2O] i. l. B: 250 ml 70%ige $HClO_4$ + 200 ml H_2O, darin 2,0 g Ammoniummetavanadat durch Erwärmen gelöst und auf 500 ml verdünnt; vor Gebrauch A + B zu gleichen Teilen durch kräftiges Rühren zur klaren Lösung vermischt) und füllt bis zur Marke auf. Die Messung erfolgt nach 5 min Wartezeit in 10 mm-Küvetten bei 390 mμ und Verwendung eines zusätzlichen geeigneten Filters zur Absorption des Streulichtes gegen eine Standardlösung (0,670 g KH_2PO_4, 24 Std bei 105° C getrocknet, + 5 ml $HClO_4$/1 l) mit einem um 0—0,3 mg geringeren und einer weiteren Standardlösung mit 0,1—0,2 mg höheren Phosphorgehalt als die unbekannte Probe. Alle 3 Proben müssen gleichzeitig angesetzt werden, die Färbung ist dann über 24 Std konstant. — Die *Bestimmung in Phosphaterzen* wird folgendermaßen ausgeführt: 0,35—0,38 g bei 105° C getrocknetes Probematerial wird in einem 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 3 ml konz. Salpetersäure und 5 ml 70%iger Perchlorsäure auf einer Heizplatte 30 min lang digeriert bis alle Salpetersäure abdestilliert ist und die Perchlorsäure zu rauchen beginnt. Nach dem Abkühlen wird etwas verdünnt, vom Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit dem

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **31**, 192—195 (1954). Procter & Gamble Co., Ivorydale, Ohio (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 1320—1324 (1953). Nat. Bur. Stand; Washington.

[3] Vgl. C. F. HISKEY und D. FIRESTONE, Analyt. Chemistry **24**, 342 (1952); C. E. CROUTHAMEL und C. E. JOHNSON, Analyt. Chemistry **24**, 1780 (1952); vgl. diese Z. **138**, 115 (1953); **143**, 307 (1954), wo auch weitere Literatur angegeben ist.

Waschwasser auf 200 ml aufgefüllt. Hiervon werden 1,8–2,1 ml ausgewogene Abnahme wie oben beschrieben weiterverarbeitet. — Die Ergebnisse von Standardproben mit P_2O_5-Gehalten von 33–35% stimmten gut mit den Sollwerten überein. Ferner werden Angaben über das Molverhältnis zwischen Vanadat- und Molybdatlösung und Perchlorsäure gemacht und der Einfluß der Störung durch verschiedene Anionen und Kationen untersucht. Dabei wird festgestellt, daß Kieselsäure den größten Einfluß hat und zweckmäßig vorher entfernt werden muß. Zum Teil kann der Einfluß durch Messung bei 450 mμ verringert werden. Fe-, As- und Cr-Gehalte sollen möglichst niedrig sein. H. Pohl.

Über das Verhalten von Polyphosphaten verschiedener Kondensationsgrade gegenüber ampholytaktiven, oberflächenwirksamen Substanzen stellten R. Neu und P. Hagedorn[1] im Anschluß an frühere Arbeiten[2] neue Untersuchungen an. Während früher handelsübliche Gemische (Seifen) verwendet wurden, beziehen sich die neuen Versuche auf chemisch definierte Verbindungen, nämlich *Octyl-di-(aminoäthyl)-glycinhydrochlorid* (I), *Dioctyl-di-(aminoäthyl)-glycinhydrochlorid* (II) und *Lauryl-di-(aminoäthyl)-glycinhydrochlorid* (III). Folgende Phosphate wurden geprüft: $Na_5P_3O_{10} \cdot 6\,H_2O$, $Na_5P_3O_{10}$ (durchschnittliches Mol.-Gewicht 374) $Na_6P_4O_{13}$, (470), $Na_7P_5O_{16}$ (572), $Na_9P_7O_{22}$ (776), $Na_{12}P_{10}O_{31}$ (1082), $Na_{22}P_{20}O_{61}$ (2102) und $NaPO_3$ (etwa 180). Reagenzien und Proben befanden sich in wäßriger Lösung. I gibt mit $Na_5P_3O_{10}$ mit und ohne Essigsäurezusatz keinen Niederschlag; mit höher molekularen Polyphosphaten in 1%iger Lösung entstehen Niederschläge. II hingegen führt mit und ohne Essigsäure mit allen Polyphosphaten zu Fällungen. III fällt alle untersuchten Polyphosphate in Abwesenheit von Essigsäure. In ihrer Gegenwart zeigen $Na_5P_3O_{10} \cdot 6\,H_2O$, $Na_5P_3O_{10}$, $Na_6P_4O_{13}$ und $Na_7P_5O_{16}$ keine, die übrigen in zunehmendem Maße Niederschläge. Alle Polyphosphate geben bei steigendem Wassergehalt mit I Trübungen bzw. Niederschläge. II liefert immer Fällungen, III in stark verdünnten Lösungen nur mit $Na_5P_3O_{10}$ keine Niederschläge. $Na_5P_3O_{10}$ im Gemisch mit 10% Polyphosphat führt mit I mit und ohne Essigsäure zu Trübungen respektive Niederschlägen, mit II unabhängig von Essigsäure zu öligflockigen Niederschlägen, mit III, ebenso essigsäureunabhängig, zu Trübungen, die mit dem Kondensationsgrad des Polyphosphats zunehmen. Ein Zusatz von 10% Polyphosphat zu Pyrophosphat ist mit I ohne Essigsäure ab $Na_{12}P_{10}O_{31}$, in Essigsäuregegenwart ab $Na_9P_7O_{22}$ erkennbar. Liegen 5% Polyphosphat höherer Kondensationsgrade als $Na_2O : P_2O_5 = 6 : 4$ vor, so ist diese Menge feststellbar mit I, mit II erst ab $Na_9P_7O_{22}$. H. Freytag.

Zur Prüfung von Farbstoffen eignet sich nach K. H. Kludas[3] die *Ringpapierchromatographie*, die deren Komponenten in einfacher Weise erkennen und charakterisieren läßt. Zur Ausführung wurden Exsiccatoren[4] verwendet und anstatt Dochten[5] entfettete Wollfäden benutzt. Die chromatographierte Farbstoffmenge betrug 1–2 mg (0,01–0,02 ml einer 10%igen Lösung). Entwickelt wurde mit Wasser. H. Freytag.

[1] Fette u. Seifen **56**, 298–302 (1954). Karlsruhe/Baden.

[2] Neu, R.: Fette u. Seifen **53**, 148 (1951); **54**, 397, 682 (1952); **55**, 16 1953); vgl. diese Z. **140**, 65, 66 (1954).

[3] Chem. Techn. **6**, 39 (1954). Serumwerk, Dessau.

[4] Zimmermann, G., und K. Nehring: Angew. Chem. **63**, 556 (1951); vgl. diese Z. **136**, 433 (1952).

[5] Rosebeck, S.: Chem. Weekbl. **46** 813 (1950). Schwerdtfeger, E.: Naturwissenschaften **40**, 201 (1953); vgl. diese Z. **135**, 282 (1952); **145**, 286 (1955).

Über die Säurehydrolyse der Kartoffelstärke und ihre Abbauprodukte berichtet M. Ulmann[1]. Verf. konnte auf Grund einer Reihe von Versuchen zeigen, daß Glucose als primäres Spaltprodukt der Stärke erscheint. Sowohl bei der Hydrolyse von Amylose als auch bei der von Amylopectin konnte außer Glucose, Maltose und Maltobiose noch das Auftreten eines weiteren Zuckers verfolgt werden. Zur Ergänzung der Befunde wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Hydrolyse mit Diastase erfolgte. Hier tritt als Abbauprodukt zunächst Maltose, dann Maltotriose und schließlich Glucose auf. Der Nachweis der Spaltprodukte wurde mit Hilfe der Papierchromatographie durchgeführt. Verf. arbeitete nach der absteigenden Methode, zur Anwendung kam Papier Sch. & Sch. 2043a, als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Eisessig-Butanol-Wasser (1:4:5), als Reagens eine Mischung einer 4%igen Lösung von Anilin in Alkohol (5 Vol.), einer 4%igen Lösung von Diphenylamin in Alkohol (5 Vol.) und 1 Vol. konz. Phosphorsäure. Die Laufzeit betrug 15—20 Std, die Trockendauer 10 min bei 80° C. Zur Untersuchung kamen Hydrolyselösungen von den Konzentrationen 0,06%, 0,12%, 0,25%, 0,5% Salzsäure. Bei sämtlichen Konzentrationen wurden die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Die R_f-Werte der einzelnen Spaltprodukte betrugen: Glucose: 0,2; Maltose: 0,12; Maltotriose: 0,063; Zucker: 0,025. — Zum Vergleich und zur Bestätigung der Versuchsergebnisse wurden die entsprechenden Versuche mit der Al_2O_3-Saulenchromatographie durchgeführt. Doris Heiligmann.

Über die quantitative papierchromatographische Bestimmung von in Rübenmelasse enthaltenen Zuckern berichten L. Cronenberger und L.-G. Cuzin[2]. 2 g Melasse werden mit Wasser auf etwa 10 ml verdünnt, mit 0,4 ml 30%iger wäßriger Bleiacetatlösung gemischt und zentrifugiert. Die blanke Lösung wird abgegossen, der aus Proteinen bestehende Rückstand wird mit wenig Wasser aufgeschlämmt und nochmals zentrifugiert. Die vereinigten wäßrigen Auszüge werden zur Entsalzung[3] $^1/_2$ Std der Elektrolyse bei 24 V und 0,6 A mit einer Quecksilberkathode unterworfen. Schließlich wird die entsalzte Lösung im Vakuum bei 30° C auf 5 ml eingeengt. Dieses Konzentrat wird auf Papier (Arches Nr. 302) mit einer Mischung von Butanol-Essigsäure-Wasser (40:10:50) absteigend während $2^1/_2$ Tagen chromatographiert. Durch Besprühen mit Anilinphosphatlösung[4] lassen sich Mono-Di- und Trisaccharide noch in Mengen von 2—3 μg eindeutig nachweisen. Verf. fanden Raffinose, Saccharose, Glucose, Fructose und einen auf Grund seines R_f-Wertes für Melibiose gehaltenen Zucker. — *Die quantitative Ermittelung* dieser Zucker erfolgt nach folgendem Verfahren: Mit einer 2,1 μl fassenden Pipette werden nebeneinander 10 Flecken der präparierten Melasselösung auf die Startlinie gebracht. Daneben bringt man 10 Flecken einer Standardlösung mit den zu bestimmenden 4 Zuckerarten (Saccharose 200 mg ml, Glucose, Fructose und Raffinose je 50 mg/ml). Schließlich werden die Losungen der einzelnen Zucker als Bezugsstoffe aufgetragen. Nach der Entwicklung mit der oben angeführten mobilen Phase werden die Flecken auf den Bezugsstreifen sichtbar gemacht und die entsprechenden Streifen des Melasse- und des Zuckergemischchromatogramms ausgeschnitten. Diese Streifen werden 3 Std mit einigen ml Wasser ausgezogen, filtriert und der Rückstand ein zweites Mal mit etwas Wasser extrahiert. Schließlich vereinigt man beide Auszüge, ergänzt mit Wasser auf 10 ml und bestimmt Glucose nach dem Verfahren von

[1] Makromolekulare Chem. **10**, 221—234 (1953).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **36**, 715—717 (1954). Fac. Sci., Lyon(Frankreich).

[3] Consden, R., A. H. Gordon and A. J. P. Martin: Biochemic. J. **41**, 591 (1947): vgl. diese Z. **140**, 289 (1953).

[4] Hough, L., J. K. N. Jones and W. H. Wadman: J. chem. Soc. (Lond.) **1950**, 1702.

P. A. Shaffer und A. F. Hartmann[1], Raffinose, Saccharose und Fructose photometrisch nach Barrenscheen[2]. K. Söllner.

Zur Bestimmung von Isopropanol in Dextran und Dextranlösungen modifizierte G. J. Frisone[3] die Dichromatmethode von H. Kemal[4] durch Abänderung der $K_2Cr_2O_7$- und H_2SO_4-Zusätze derart, daß für mg-Mengen Isopropanol in sehr kurzer Zeit quantitative Resultate erhalten werden. *Ausführung.* Man versetzt in einem 1 Liter-Rundkolben 10 g des trockenen Dextrans mit 200 ml Wasser oder 100 ml der 6%igen Dextranlösung mit 100 ml Wasser, verbindet den Kolben mit einer Fraktionierungskolonne und destilliert 100 ml der Flüssigkeit in einem vorgelegten 250 ml-Rundkolben. Nachdem man den Kühler 2mal mit je 10 ml Wasser nachgespült hat, versetzt man den Inhalt der Vorlage mit 25 ml Oxydationslösung (10 g $K_2Cr_2O_7$ in 100 ml 20%iger Schwefelsäure) und erhitzt bei aufgesetztem Kühler 5 min im siedenden Wasserbad. Diese Zeit genügt zur quantitativen Überführung von Isopropanol in Aceton. Man läßt nun durch den Kühler 25 ml kaltes Wasser und soviel 48%ige Natronlauge zufließen, bis das Dichromat gerade in gelbes Chromat übergegangen ist, verbindet den Kolben mit der Destillationskolonne und destilliert 60—70 ml der Flüssigkeit in die in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben vorgelegten 50 ml Hypojoditlösung (20 ml 0,01 n Jodlösung + 30 ml 1 n Natronlauge). Bei Anwesenheit von Aceton wird bereits von den ersten Tropfen Jodoform gebildet. Das Destillat wird hierauf mit 6 n Salzsäure (6—10 ml) angesäuert und das unverbrauchte Jod mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (Stärke als Indicator) zurücktitriert. Der Analysenfehler wird mit etwa 1% angegeben, entsprechend ±0,06 mg Isopropanol in 6 mg Probe. T. Breyhan.

Die Bestimmung des Styrolgehaltes styrolisierter Leinöle mittels einer graphischen Methode beschreiben C. Boelhower, T. S. Tjoan und H. J. Waterman[5]. Läßt man Styrol (St)-dämpfe auf erhitztes Leinöl unter verschiedenen Versuchsbedingungen einwirken, so bilden sich Polymerisationsprodukte mit verschiedenem St-Gehalt. Dieser kann durch Ermittelung der Gewichtszunahme bestimmt werden, wenn man die in einem Blindversuch festgestellte Verdampfung flüchtiger Leinölbestandteile berücksichtigt. Eine andere Methode zur Berechnung des St-Gehaltes in mit diesem behandelten Leinölen beruht auf der Bestimmung ihrer Verseifungszahlen. Verf. fanden ferner, daß eine lineare Beziehung zwischen der Dichte (d^{20}_4) und dem Brechungsindex (n^{20}_D) eines styrolisierten Leinöles und dessen St-Gehalt besteht. Ebenso ist die spezifische Refraktion $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ proportional dem Gehalt an St. Bei Einzeichnung der Werte beider Konstanten für verschiedenartige Leinölkondensationsprodukte in ein Koordinatensystem ergeben sich gerade Linien, so daß der St-Gehalt eines Leinöles graphisch durch Extrapolierung ermittelt werden kann, wenn dessen d und n bekannt sind. K. Söllner.

Zur Bestimmung von Sulfachinoxalin in Futtermitteln veröffentlichen C. R. Szalkowski und W. J. Mader[6] eine Methode, bei der das gebundene Sulfachinoxalin

[1] J. biol. Chemistry **45**, 387 (1942).

[2] Barrenscheen, H. K., u. A. Pekam: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **272**, 81 (1941); H. K. Barrenscheen, u. T. V. Valyi-Nagy: Z. Naturforsch. **42**, 203 (1949).

[3] Analyt. Chemistry **26**, 924—925 (1954). Lehigh Univ., Bethlehem, Pa. (USA).

[4] Diese Z. **107**, 33 (1936); vgl. auch R. D. Stanley: J. Assoc. off. agric. Chemists **22**, 594 (1939).

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 74—78 (1954). Techn. Hochsch. Delft (Holland).

[6] J. Assoc. off. agric. Chemists **37**, 544—549 (1954). Merck & Co., Inc., Rahway, N. Y. (USA).

fermentativ durch einen Zusatz von Ficin (einem proteolytischen Enzym aus einer tropischen Ficus-Art) abgespalten wird. *Arbeitsweise.* Man wiegt eine bestimmte Menge der Futterprobe, die ungefähr 600 μg Sulfachinoxalin äquivalent ist, in einen 250 ml-Meßkolben ein, gibt 100 ml einer 0,1%igen wäßrigen Ficinlösung (Merck) zu und schüttelt 30 min lang gut durch. Nach Hinzufügen von 5 ml 0,5 n Natronlauge wird abermals geschüttelt (15 min lang) und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Nach dem Absitzen werden zu 50 ml der Lösung in einem 100 ml-Meßkolben 3 ml konz. Salzsäure zugegeben und mit Wasser bis zur Marke verdünnt. Man bringt je 15 ml des klaren Filtrats in zwei 50 ml-Erlenmeyerkolben, fügt zu jeder Probe 1 ml einer frisch bereiteten 0,2%igen wäßrigen Lösung von Natriumnitrit zu und nach 3 min langem Stehen 1 ml einer 1%igen wäßrigen Ammoniumsulfaminatlösung. Nach weiteren 2 min werden in den ersten Kolben 1 ml Reagenslösung [frisch bereitete, 0,2%ige wäßrige Lösung von N-(1-naphthyl)-äthylendiamindihydrochlorid], in den zweiten Kolben 1 ml dest. Wasser gegeben. Nach 10 min mißt man die Absorption der Lösungen im Photometer bei 545 mμ gegen eine Blindprobe. Die Differenz der beiden Lösungen ergibt die Absorption von Sulfachinoxalin in der Probe. Den entsprechenden Gehalt an Sulfachinoxalin liest man aus einer Eichkurve ab. Ein Blindwert, den man aus einer Probe von Futtermitteln ohne Zusatz erhält, muß dabei berücksichtigt werden. Zur Aufstellung der Eichkurve werden 5, 10, 15 und 20 ml einer Standardlösung (entspr. 100, 200, 300 und 400 μg) in 100 ml Meßkölbchen jeweils mit 3 ml Salzsäure versetzt und mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt. 15 ml dieser Lösungen werden wie oben beschrieben weiter untersucht. Als Fehlergrenze wird 0,8—3,3% angegeben. Verf. vergleichen die nach diesem Verfahren erhaltenen Werte mit der A. O. A. C.-Methode[1], dabei ergab die Ficinmethode eine größere Genauigkeit. — *Standardlösung.* 100 mg Sulfachinoxalin werden in einem 500 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 0,5 n Natronlauge versetzt, mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt und 25 ml dieser Lösung auf das 10fache verdünnt. 1 ml entspricht 20 μg Sulfachinoxalin.

Doris Heiligmann.

Cellulase und Hemicellulase aus keimender Gerste trennt C. van Sumere[2] *chromatographisch* nach dem Verfahren von S. Schwimmer[3], indem er den aus 45 g gekeimter Gerste mit 200 ml 0,6%iger Kochsalzlösung gewonnenen, filtrierten, ultrazentrifugierten (20000 Umdrehungen in 1 min) und durch Gefriertrocknung auf 25 ml eingeengten Extrakt mit 50 ml gesättigter Ammoniumsulfatlösung und 15 g „Cellite" vermischt, in eine chromatographische Säule überführt und mit 33%iger Ammoniumsulfatlösung fraktioniert eluiert. Die Cellulaseaktivität wird durch die Viscositätserniedrigung von Carboxylmethylcellulose (p_H-Wert 5), die der Hemicellulase (vom Verf. auch Caroubinase genannt) durch die Viscositätserniedrigung von Caroubin (aus Johannisbrotkernen) (p_H-Wert 4,1) gemessen. Nach 180 ml Eluat wird nur noch cellulasefreie Hemicellulase von hoher Aktivität herausgelöst.

F. Neumann.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Alkaloide. *Ein Analysengang für organische Substanzen mit Alkaloidcharakter* wird von H. Schmidt-Hebbel, J. Perez Molina und J. Ibarra Contreras[4] entwickelt. Die Substanzen werden auf Grund ihrer chemischen Zusammen-

[1] Official Methods of Analysis, 7th Ed. S. 619 (1950).

[2] Naturwissenschaften **40**, 582—583 (1953). Univ. Gent (Belgien).

[3] Nature (London) **171**, 442 (1953).

[4] An. Real Acad. Farmac. **20**, 105—128 (1954). Fac. Quím. y Farmac., Santiago de Chile.

setzung in 10 Gruppen eingeteilt, innerhalb welcher die einzelnen Vertreter durch spezifische Reaktionen festgestellt werden können. Die Gruppen sind: I. Pyrdinderivate; II. Piperidinderivate; III. Indolderivate; IV. Chinolin- oder Oxychinolinderivate; V. Phenanthrenderivate; VI. Isochinolinderivate; VII. Imidazolderivate; VIII. Tropinderivate; IX. nicht basische Derivate von Purin; X. Cycloaliphatische Amine mit Alkaloidcharakter. — Zunächst werden die Alkaloide nach dem allgemeinen Analysengang durch Chloroformextraktion aus trichloressigsaurer, alkalischer bzw. salzsaurer Lösung getrennt. — *Gruppe I* umfaßt *Nicotin, Nicotinsäure, Nicotinsäurehydrazid, Coramin.* Gruppenreaktion. Sie geben mit BrCN in Anilinwasser eine gelbrote Färbung. *Gruppe II.* Gruppenreaktion. Man stellt mit Nitrit/Salzsäure ein Nitrosamin her und nimmt es in Chloroform auf. Der Chloroformextrakt wird mit Wasser ausgewaschen, eingeengt und und mit einem Tropfen Phenol und konz. Schwefelsäure versetzt. Piperidinderivate geben eine rote Färbung, die bei Zugabe von Alkali nach Blaugrün umschlägt, Piperazinderivate geben eine grüne Farbe, die bei Alkalizugabe nach Rot umschlägt. Spezialreaktionen sind für *Coniin, Lobelin, Eucain, Piperin* u. a. angegeben. *Gruppe III.* Gruppenreaktion nach Denigès. Man fügt zu der Lösung HCl und reines granuliertes Zink, erhitzt und oxydiert anschließend mit Natriumnitrit. Beim Schütteln tritt eine rote oder gelbe Farbe auf. (Spezialreaktionen für *Strychnin, Brucin* u. a.) — *Gruppe IV.* Gruppenreaktion. Mit Kaliumcyanoferrat(II) entsteht ein weißer Niederschlag, der sich in Essigsäure mit rotgelber Farbe löst. *Oxychinoline* fluorescieren. Spezialreaktionen für die Chiningruppe sind angegeben. — *Gruppe V.* Gruppenreaktion nach Sánchez. Der Rückstand der Substanz wird mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und 1 Kristall Oxalsäure versetzt und erhitzt; man erhält einen schwach violetten Rückstand. In der Kälte werden 1 ml Alkohol — 2 ml Chloroform zugegeben. Man erhält eine blaue Färbung. — *Gruppe VI.* Gruppenreaktion. Mit Nitrosylschwefelsäure erhält man rote bis violette Färbungen beim Erhitzen im Wasserbad. — *Gruppe VII.* Gruppenreaktion nach Eckert. Zu der Lösung werden 1 ml 2%ige Nitroprussidnatriumlösung und 1 ml 10%ige Natronlauge zugegeben. Beim Ansäuern mit Salzsäure wird die gelbe Lösung rot bis rotgelb. Auf Zusatz von Thiosulfatlösung (10%ig) wird die Lösung grün; ein anderer Teil der obigen Lösung wird auf Zusatz von H_2O_2 karminrot. Spezialreaktionen sind für *Pilocarpin* und *Histamin* angegeben. — *Gruppe VIII.* Gruppenreaktion nach Guerbet. Die Identifizierung beruht auf einer Nitrierung, Reduktion und Diazotierung. — *Gruppe IX.* Gruppenreaktion. Man führt die Murexidreaktion durch. Der Rückstand wird mit Salpetersäure über kleiner Flamme evaporiert und dann Ammoniakdämpfen ausgesetzt; es entsteht eine purpurrote Färbung. Zur Einzelerkennung werden Colorimetrie, Mikrokristallisation und Fällungen vorgeschlagen. — *Gruppe X.* Gruppenreaktion. In diese Gruppe fallen *Ephedrin, Benzedrin, Adrenalin* u. a. Eine Unterteilung erfolgt a) nach Substanzen, die in Jodlösung ausfallen und mit Sulfovanadat Färbungen ergeben und b) Substanzen, die mit obigen Reagenzien nicht ausfallen und mit Formalinschwefelsäure Färbungen ergeben. Zu a) gehört Ephedrin, zu b) Benzedrin. Eine Reihe von Spezialreaktionen sind angeführt. Irmgard Schweitzer.

Die papierchromatographische Entwicklung von Alkaloiden mittels wäßriger Elektrolytlösungen wird von A. Resplandy[1] studiert. Er benützt Streifen von 13 × 26 cm Durieux-Papier 122, trägt die Alkaloide in Mengen von 10—50 μg, teils als Basen, teils in Form von Salzen auf und entwickelt nach dem bekannten absteigenden Verfahren mit verschiedenen Salzlösungen (ein Diagramm zeigt die R_f-Werte von *Tropin, Ephedrin, Atropin, Heroin und Strychnin* für verschieden

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 2527—2529 (1954).

konzentrierte Ammoniumsulfatlösungen). Aus den Befunden entnimmt er, daß die R_f-Werte der Alkaloide unabhängig von ihrer Menge und ihrem Ionisationszustand sind, dagegen durch die Temperatur beeinflußt werden. Bezüglich der Entwicklungslösungen stellt er fest, daß erst von einer bestimmten Konzentration der Elektrolyte ab rein abgegrenzte Flecke entstehen, daß saure Lösungen in Abhängigkeit von ihrem p_H-Wert die R_f-Werte der Alkaloide erhöhen, während diese durch die verschiedenen Kationen mehr oder weniger vermindert werden. Die Laufzeiten sind bei genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen reproduzierbar und gestatten die Identifizierung der Alkaloide auf Grund ihrer R_f-Werte (ohne experimentelle Angaben).

Über die papierchromatographische Prüfung der Alkaloidfraktion bei toxikologischen Untersuchungen berichten A. S. Curry und H. Powell[1]. Whatman-Papier Nr. 1 wird in eine 5%ige wäßrige Lösung von primärem Natriumcitrat getaucht und nach Abtropfen des Überschusses 25 min bei 60° C getrocknet. Die nach bekannten Verfahren aus dem Analysenmaterial gewonnenen Alkaloidfraktionen werden auf der Startlinie aufgetragen und mit der oberen Phase des Systems n-Butanol 50 ml: Wasser 50 ml: Citronensäure 1 g absteigend entwickelt. Die Kennzeichnung der Substanzen, die noch bei Mengen von 20 μg eindeutig ist, erfolgt mit Hilfe des nach R. Munier und M. Macheboeuf[2] modifizierten Dragendorff-Reagenses in Form von orange oder rot gefärbten Flecken. Verf. stellten unter Anwendung der beschriebenen Methode die R_f-Werte folgender 28 Substanzen fest: *Pethidin* 0,00; *Nicotin* 0,07; *Pilocarpin* 0,11; *Morphin* 0,12; *Brucin* 0,14; *Codein* 0,16; *Hyoscin* 0,21; *Strychnin* 0,25; *Procain* 0,27; *Diacetylmorphin* 0,31; *Pyranisamin* B.P. 0,32; *Cocain* 0,39; *Atropin* 0,42; *Physostigmin* 0,46; *Chinin* 0,47; *Narcotin* 0,47; *Papaverin* 0,48; *Yohimbin* 0,49; *Lignocain* (*w*-Diäthylamino-2,6-dimethylacetanilid) 0,63; *Amethocain* B.P. 0,65; *3-Oxy-N-methylmorphinan* 0,65; *Promethacin* [N-(2′-dimethylamino-n-propyl)-phenothiazin] 0,68; *Benadryl* ((2-Benzhydryloxy)-N,N-dimethyläthylamin) 0,68; *Amidon* (d,l-6-Dimethylamino-4,4-diphenylheptan-3-on) 0,74; *Butacain* B.P. 0,77; *Cinchocain* B.P. 0,79; *Veratrinalkaloide* 0,82; *Artan* (1-Cyclohexyl-1-phenyl-3-piperidino-1-propanol) 0,84.

Chinin und Strychnin nebeneinander können nach R. N. Bhattacharya und A. K. Ganguly[3] UV-spektroskopisch quantitativ bestimmt werden, da Chinin bei 270 mμ fast keine UV-Absorption besitzt, während Strychnin bei der gleichen Wellenlänge beträchtlich absorbiert. Bei den Wellenlängen 317 und 347 mμ absorbiert Chinin ziemlich stark, Strychnin gar nicht. Unterschiede bestehen auch bei 231 und 252 mμ (Diagramm im Original). Werden einerseits Lösungen mit konstantem Chiningehalt mit wechselnden Strychninzusätzen, andererseits Strychninstandardlösungen mit verschiedenen Chininbeimischungen bei den genannten Wellenlängen photometriert, so lassen sich Eichtabellen aufstellen, deren Extinktionswerte für die entsprechenden Alkaloidgemische charakteristisch sind. Aus der UV-Absorption von Alkaloidlösungen unbekannter Zusammensetzung kann durch Vergleich mit den Extinktionswerten der Eichtabellen sinngemäß das Verhältnis von Chinin zu Strychnin in diesen Lösungen berechnet werden. Bei Mischungsverhältnissen bis zu 1:250 lassen sich beide Komponenten mit einem Fehler von $\pm$ 1% bestimmen. Für die Messungen werden die Alkaloide in 0,1 n Salzsäure

[1] Nature (London) **173**, 1143—1144 (1954). Forensic Sci. Lab., Harrogate (England).

[2] Bull. Soc. Chim. biol. **33**, 846 (1951).

[3] J. Pharmacy Pharmacol. **6**, 191—194 (1954). Bengal Immun. Res. Inst., Calcutta (Indien).

gelöst. Aus pharmazeutischen Präparaten werden Chinin und Strychnin mit organischen Lösungsmitteln extrahiert und aus diesen mit 0,1 n Säure ausgeschüttelt. Die Messungen werden mit einem Beckman-Spektrophotometer Modell DU durchgeführt. K. Söllner.

Über die Trennung von Opiumalkaloiden (Morphin, Codein, Narcein, Papaverin, Narcotin und Meconsäure) mittels der *Oberflächenchromatographie* berichten M. L. Borke und E. R. Kirch[1]. Verf. arbeiten nach der Methode von J. G. Kirchner, J. M. Miller und G. J. Keller[2], bei der mit einem fluorescierenden Adsorbens bestrichene Glasplatten nach der papierchromatographischen Technik entwickelt werden. Als Adsorbens dient eine Mischung von 10 g Kieselsäure, 10 g schwerem Magnesiumoxyd, 4 g Pariser Pflaster, 0,25 g fluorescierendem Zinksilicat, 0,25 g fluorescierendem Zinkcadmiumsulfid und 30 ml Phosphatpuffer (p_H 6,6). Als Entwicklungsflüssigkeit wurde 1,4-Dioxan verwendet. Die Opiumalkaloide werden durch die Fluorescenzlöschung lokalisiert.

Über die Gehaltsbestimmung von Tinctura Opii camphorata (benzoica) berichten G. Tunstall und M. P. Taylor[3]. Die offizielle britische Methode, der die Reaktion von D. Radulescu[4] zugrundeliegt (gelbbraune Färbung bei der Reaktion von Morphin mit Nitrit in saurer Lösung und anschließender Alkalisierung), gibt zu hohe Werte, da eine im Opium enthaltene unbekannte Substanz eine ähnliche Farbreaktion wie das Morphin gibt. Verf. fanden, daß sich die störende Substanz mit Benzol ausschütteln läßt und schlagen vor, die Vorschrift der offiziellen britischen Methode wie folgt zu ergänzen: „Nach dem Zusatz von 0,15 g Ammoniumsulfat wird die wäßrige Phase mit 25 ml Benzol ausgeschüttelt und abgetrennt. Die Benzolschicht wird mit 5 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen (30 ml) werden mit einer Mischung von 30 ml Chloroform und 30 ml Alkohol extrahiert" usw. H. Sperlich.

Da die quantitative Bestimmung der Mutterkornalkaloide mit dem p-Dimethylaminobenzaldehydreagens von van Urk nach E. Schulek und G. Vastagh[5] sich auch auf die *hydrierten Verbindungen der Secale-Alkaloide* anwenden läßt, ist eine Differenzierung der gesättigten und ungesättigten Alkaloide auf colorimetrischem Wege nicht möglich. J. Tuzson und G. Vastagh[6] geben eine papierchromatographische Methode bekannt, die es erlaubt, die hydrierten Verbindungen von den nicht hydrierten zu unterscheiden. Es wird aufsteigend etwa 3 Std an Macherey-Nagel-Papier 214 oder Whatman Nr. 1 mit einem Lösungsmittelgemisch aus Benzol bzw. Toluol-Petroläther (H_2O frei! Sp. 50—60° C)-Methanol (25:25:10) chromatographiert. Die für die Untersuchung verwandten Präparate: Ergotoxinbase (von Chinoin-Budapest) und hydrierte Alkaloide (Sandoz) werden in alkoholischer Lösung in Mengen von etwa 10—20 μg aufgetragen. Die methansulfosauren Salze (Sandoz) müssen in die freien Basen überführt werden, indem man 5 mg Substanz + 2 ml 5%ige Weinsäurelösung + 3 ml frische, gesättigte $NaHCO_3$-Lösung mischt, 2mal mit je 5 ml peroxydfreiem Äther ausschüttelt, den Äther verdampft und den Rückstand in Alkohol löst. Zur Identifizierung werden die lufttrockenen Chromatogramme unter eine Quarzlampe gehalten, wobei Ergotoxin mit

[1] J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 627—629 (1953). Univ. Chicago, Ill.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 420 (1951); vgl. diese Z. **136**, 370 (1952).
[3] J. Pharmacy Pharmacol. **5**, 737—742 (1953). Evans Medical Supplies Ltd., (England).
[4] Bull. Soc. Sci. Bucuresci (Bukarest) **14**, 602 (1905); vgl. diese Z. **52**, 395 (1913).
[5] Dansk Tidskr. Farmaci **13**, 5 (1939).
[6] Pharmac. Acta Helvetiae **29**, 118—121 (1954).

veilchenblauer Farbe fluoresciert. Der Flecken wird markiert und das Chromatogramm mit Wasickyschem Reagens (2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml 20%iger Salzsäure) besprüht. Dabei werden neben dem schon gekennzeichneten Ergotoxin auch die Flecken der hydrierten Alkaloide sichtbar. — R_f-Werte: Ergotoxin 0,57 (Benzol), 0,78 (Toluol); hydriertes Produkt 0,44 (Benzol), 0,68 (Toluol).

Helga Schmidt.

Für die zweidimensionale papierchromatographische Trennung der Mutterkornalkaloide empfehlen M. Tanaka und T. Kimura[1] die Lösungsmittel: 1. 1%ige wäßrige d-Weinsäurelösung, 2. Essigsäure-Butanol-Wasser (1:4:5).

Über die Bestimmung der wasserlöslichen und wasserunlöslichen Alkaloide in Mutterkorn berichten A. Silber und T. Schulze[2]. Das Verfahren beruht auf einer Arbeit von S. Aa. Schou und V. G. Jensen[3] und eignet sich besonders für die Untersuchung sehr kleiner Probemengen, z. B. von Einzelsklerotien. — *Arbeitsweise.* 0,1 g einer Durchschnittsprobe oder mindestens 0,02 g eines Sklerotiums, die zuvor 8 Std mit Petroläther entfettet, bei 40° C vom Lösungsmittel befreit und 24 Std im Exsiccator getrocknet und dann gewogen wurden, werden mit Äther und Ammoniak (auf 100 mg Droge kommen 6 ml Äther und 0,1 ml 10%ige Ammoniaklösung) 2 Std geschüttelt oder 12 Std unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Man zentrifugiert, wäscht mit 2—3 ml Äther nach, engt die ätherische Lösung auf 5 ml ein und schüttelt sie 3mal 2 min mit je 1 ml Pufferlösung (p_H 8,0) (96,9 ml 0,0667 m $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$-Lösung + 3,1 ml 0,0667 m KH_2PO_4-Lösung) und 3mal 2 min mit je 1 ml 2%iger Weinsäurelösung aus. Dabei gehen die wasserlöslichen Alkaloide in die Pufferlösung, die wasserunlöslichen Alkaloide in die Weinsäurelösung über. Die vereinigten Puffer- bzw. Weinsäureausschüttelungen werden vom Äther befreit und auf je 3 ml aufgefüllt. Je 1 ml dieser Alkaloidlösungen werden mit 2 ml Reagenslösung versetzt (0,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 ml 63%iger Schwefelsäure gelöst und 0,03 ml 10%ige Eisen(III)-chloridlösung hinzugefügt). Darauf wird das Gemisch zur besseren Farbentwicklung in 3 cm-Kristallisierschalen 7 min mit einer Quecksilberdampflampe (Typ Thelta) bestrahlt und sofort die Extinktion im Pulfrich-Photometer (Filter S 57, 0,5 cm-Küvette) gemessen. Als Vergleichslösung dient eine Mischung von 1 ml Puffer- bzw. Weinsäurelösung mit 2 ml Reagenslösung. Zur Berechnung des Alkaloidgehalts wird die Eichkurve benutzt, die mit den Reinalkaloiden aufgestellt wurde. Die wasserunlöslichen Alkaloide werden wie üblich als Ergotamin angegeben, die wasserlöslichen als Ergometrin mit wesentlich niedrigerem Molekulargewicht. (Die aus der Eichkurve gewonnenen Werte sind durch 1,79 zu dividieren.)

Ein neues Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Mutterkornalkaloide wird von E. Thielmann, W. Lang und H. Kaiser[4] beschrieben. Dabei werden zunächst die Gesamtalkaloide in einem mit alkoholischer Weinsäurelösung bereiteten Drogenauszug colorimetrisch bestimmt, wonach die Alkaloide der Ergobasin- und Ergotamingruppe papierchromatographisch getrennt, aus dem Papier eluiert und dann wieder colorimetrisch bestimmt werden. — *Ausführung.* 500 mg fein gepulvertes Mutterkorn werden mit alkoholischer Weinsäurelösung (20 ml 20%ige Weinsäure-

[1] J. pharmac. Soc. Japan **74**, 430—433 (1954). [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Nakamurataki Pharmac. Ind., Ltd. (Japan).

[2] Pharmazie **8**, 675—679 (1953). Akad. d. Wissensch., Gatersleben und Natur-Mus., Görlitz.

[3] Dansk Tidsskr. Farmaci **22**, 1 (1948).

[4] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 379—387 (1953). Katharinenhospital-Apoth., Stuttgart.

lösung, 50 ml Methanol, 30 ml Wasser) kurz erhitzt und durch Watte filtriert, wobei das Filter zweimal mit je 5 ml des heißen Lösungsmittels nachgewaschen wird. Zur Klärung füllt man den Auszug mit 10%iger wäßriger Zinkacetatlösung auf 25 ml auf und filtriert. — a) *Bestimmung der Gesamtalkaloide.* 1 Vol der klaren Alkaloidlösung wird mit 2 Vol p-Dimethylaminobenzaldehydreagens (0,2 g p-Dimethylaminobenzaldehyd, 0,1 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 35 g H_2O, 120 g konz. H_2SO_4) versetzt und nach 15 min die entstandene Blaufärbung mit Filter S 61 photometriert. b) *Trennung der Ergotamin- und Ergobasingruppe.* 1 ml Drogenauszug wird in mehreren Intervallen auf die Startlinie eines Papierstreifens (Sch. & Sch., Nr. 2043b, 20 × 15 cm) aufgetragen und mit dem Lösungsmittel o-Ameisensäureäthylester — 70%iges Äthanol — Isobutanol (5 : 9 : 2) entwickelt. Nach dem Trocknen bei höchstens 50° C werden die Alkaloidzonen im UV-Licht (blaue, bzw. weißlichblaue Fluorescenz) mit Bleistift markiert (R_f-Werte: Ergotamin 0,71, Ergobasin 0,58, Sklererythrin 0,49) und ausgeschnitten. Dann eluiert man die einzelnen Zonen mit methanolischer Weinsäurelösung (etwa 2 ml für 50 μg Alkaloid) und colorimetriert die Lösung wie oben beschrieben.

Zur Gehaltsbestimmung der Alkaloide von Secale cornutum haben E. Graf und E. Neuhoff[1] ein Verfahren entwickelt, das auf die chromatographische Alkaloidbestimmungsmethode von E. Graf[2] zurückgeht und die Freisetzung, Isolierung, Reinigung und Trennung der Basen in einem Arbeitsgang zusammenfaßt. Dazu wird die Droge (0,5 g) mit 1 ml konz. Ammoniak, 2 ml Methanol und 5 g Silicagel zur Trockne verrieben und in ein Allihn-Rohr auf 5 g eines frisch bereiteten Silicagelpuffergemischs (1,77 ml 0,1 m Citronensäurelösung + 8,23 ml 0,2 m Na_2HPO_4-Lösung + 20 g Silicagel, p_H 7) gebracht. Dann eluiert man mit 120—150 ml Chloroform-Trichloräthylen (1 : 1), wobei erst die wasserunlöslichen, dann die wasserlöslichen Alkaloide getrennt aufgefangen werden. Die abgedampften Eluatrückstände werden in 5%iger Weinsäurelösung gelöst und mit Petroläther-Äther (9 : 1) unter 2maliger Ausschüttelung entfettet. In den fettfreien, wäßrigen, weinsauren Lösungen bestimmt man die Alkaloide colorimetrisch mit Hilfe des neu entwickelten Metaldehydreagenses (0,1—0,2 g Metaldehyd werden jeweils frisch in einer Mischung von 65 ml konz. Schwefelsäure und 35 ml Wasser gelöst). Die *Mutterkornalkaloide* geben mit diesem Reagens stark blaue, spezifische Färbungen (λ_{max} — 590 mμ). Die Auswertung erfolgt gegen mit Ergobasin bzw. Ergotamin aufgestellte Eichkurven. H. Sperlich.

Die Schnellbestimmung der Gesamtalkaloide von Rauwolfia serpentina erfolgt nach L. Hörhammer und S. B. Rao[3] durch erschöpfende Extraktion von 3 g gepulverter Droge im Soxhlet mit 96%igem Alkohol, 5maliges Digerieren des halbfesten, rotbraunen Abdampfrückstandes des Alkoholextraktes mit je 20 ml heißem Wasser (bis zum negativen Ausfall der Alkaloidreaktion mit Meyers Reagens) und Filtrieren der einzelnen wäßrigen Auszüge in einen Scheidetrichter. Die vereinigten Filtrate werden nach Alkalisieren mit Ammoniak viermal mit je 20 ml Chloroform ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroformauszüge nach Waschen mit 10 ml destilliertem Wasser durch ein chloroformfeuchtes Filter in ein tariertes Kölbchen filtriert. Nach Abdestillieren des Lösemittels wird der Rückstand erst auf dem Wasserbad, dann über Calciumchlorid zur Gewichtskonstanz gebracht. Die so erhaltenen Werte liegen etwas höher als die nach den bekannten Methoden ermittelten

K. Söllner.

[1] Arzneimittel-Forsch. 4, 397—401 (1954). Univ. Würzburg.
[2] Dtsch. Apotheker-Ztg. 91, 797 (1951); Arzneimittel-Forsch. 1, 257 (1951).
[3] Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 287, 75—76 (1954). Univ. München.